



# Influences des forces électromagnétiques sur les processus électrochimiques - Application à la propulsion MHD

Philippe Mathon

## ► To cite this version:

Philippe Mathon. Influences des forces électromagnétiques sur les processus électrochimiques - Application à la propulsion MHD. Electromagnétisme. Institut Polytechnique de Grenoble, 2008. Français. NNT: . tel-01331315

**HAL Id: tel-01331315**

**<https://hal.science/tel-01331315>**

Submitted on 13 Jun 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE**

*N° attribué par la bibliothèque*

|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|

**THESE**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'Institut polytechnique de Grenoble**

***Spécialité : Énergétique physique***

préparée au laboratoire **Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés**

dans le cadre de **l'École Doctorale Mécanique et Énergétique**

présentée et soutenue publiquement

par

**Philippe MATHON**

le 5 septembre 2008

***INFLUENCE DES FORCES ÉLECTROMAGNÉTIQUES SUR LES PROCESSUS ÉLECTROCHIMIQUES.***

***APPLICATION À LA PROPULSION MHD***

***DIRECTEUR DE THÈSE : A. ALEMANY  
CO-DIRECTEUR DE THÈSE : J.-P. CHOPART***

**JURY**

Mme. J. ETAY  
M. A. BOUABDALLAH  
M. O. AABOUBI  
M. R. BALLOU  
M. A. ALEMANY  
M. J.-P. CHOPART

, Présidente  
, Rapporteur  
, Rapporteur  
, Examinateur  
, Directeur de thèse  
, Co-encadrant



# Avant-propos

Ce travail de recherche, financé par une bourse conjointe de la Délégation Générale pour l'Armement et du Centre National de la Recherche Scientifique, s'est déroulé au sein de l'équipe pAmir. Cette équipe de recherche, dirigée par Antoine ALEMANY, a été associée à plusieurs laboratoires pendant mon doctorat : tout d'abord le Laboratoire des Écoulements Géophysiques et Industriels, puis le laboratoire Élaboration des Procédés Magnétiques. Ce dernier laboratoire a ensuite fusionné avec d'autres unités de recherche du campus de Grenoble pour former le laboratoire Science et Ingénierie des MATériaux et Procédés.

Je tiens tout d'abord à remercier M. Hervé LEMONNIER, dont j'ai suivi les cours d'écoulements diphasiques en dernière année à l'Ecole Centrale Paris, qui, sachant que je souhaitais préparer un doctorat et que je m'intéressais à la propulsion magnétohydrodynamique de bateaux, m'a mis en contact avec M. ALEMANY.

Mme Jacqueline ETAY a accepté au pied levé d'être membre de mon jury de thèse, dont elle a de plus été la présidente. Pour cela ainsi que pour son aide et son soutien à de multiples niveaux et pour sa gentillesse, je la remercie.

Je remercie MM. Omar AABOUBI et Ahcene BOUADBALLAH pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail, que leurs questions et remarques m'ont permis d'améliorer. Je remercie aussi M. Rafik BALLOU pour sa participation à mon jury de thèse.

J'exprime ma profonde reconnaissance et mes remerciements à M. Antoine ALEMANY qui a dirigé ma thèse. Je le remercie pour ses conseils avisés et sa ténacité. Sa grande expérience dans le domaine et ses connaissances étendues m'ont permis de beaucoup apprendre tout au long de ces années. Cette collaboration a été très enrichissante.

Je tiens également à remercier M. Jean-Paul CHOPART pour avoir co-dirigé ma thèse. Sa grande connaissance dans le domaine de l'électrochimie, qu'il a toujours été prêt à partager m'a permis de beaucoup faire avancer ce travail. De plus, son soutien m'a été d'une grande aide pour traverser les moments difficiles.

Les membres de l'équipe pAmir ont pu, par leur bonne humeur chronique, leur ouverture et leur esprit d'entraide, m'apporter un soutien permanent. Je les en remercie.

Je remercie les personnels des laboratoires LEGI, EPM, SIMaP et LCMI, chercheurs, doctorants, post-docs et personnels techniques pour l'aide qu'ils m'ont apportée et les échanges que nous avons eus ; ils ont été d'une grande valeur.

Je remercie profondément les Professeurs Ryoichi AOGAKI, de l'Université de Tokyo et Vaclav SOBOLIK, de l'Université de La Rochelle pour leur collaboration et leur accessibilité.

Je remercie enfin les membres de ma famille, qui m'ont encouragé tout au long de ces années et qui m'ont apporté un soutien sans faille et la force de persévérer.



# Table des matières

Notations et symboles.....	9
Introduction générale.....	15
Chapitre 1 Etude Bibliographique .....	19
1.1 Effets du champ magnétique sur les processus d'électrolyse.....	20
1.1.1 Effets sur les propriétés de l'électrolyte.....	20
1.1.2 Effets sur le transport de matière en solution.....	22
1.1.3 Effets à l'interface électrode-solution.....	25
1.1.4 Effets sur la cinétique réactionnelle.....	27
1.2 Propulsion magnétohydrodynamique en eau de mer .....	29
1.2.1 Historique .....	29
1.2.2 Principe .....	30
1.2.3 Approche globale.....	31
1.2.4 Propriétés physico-chimiques de l'eau de mer .....	34
Conclusion.....	37
Chapitre 2 Aspects expérimentaux .....	39
2.1 Montage expérimental.....	40
2.1.1 La cellule électrochimique.....	41
2.1.2 Le champ magnétique.....	46
2.1.3 Le système d'acquisition .....	49
2.1.4 Le vélocimètre à ultrasons à effet Doppler .....	52
2.1.5 Le protocole expérimental .....	56
2.2 Résultats : système rapide, le ferri/ferrocyanure.....	65
2.2.1 Solutions utilisées .....	66
2.2.2 Etude du courant limite anodique .....	71
2.2.3 Etude du courant limite cathodique .....	80
2.2.4 Etude de la répartition du courant dans l'électrode.....	88
2.2.5 Etude des frottements pariétaux.....	92
2.2.6 Mesures de vitesse dans le canal MHD .....	93
Conclusion.....	100

2.3	Résultats : système lent, l'eau de mer .....	101
2.3.1	Solution utilisée .....	102
2.3.2	Courbes intensité-potentiel .....	105
2.3.3	Etude de la répartition du courant dans l'électrode.....	106
2.3.4	Mesures de vitesse dans le canal MHD .....	109
	Conclusion.....	113
Chapitre 3 Modèle mathématique et outil numérique.....		115
3.1	Électrolyse en l'absence de champ magnétique .....	116
3.1.1	Expression générale de la densité de courant.....	116
3.1.2	Équations générales .....	118
3.1.3	Conditions aux limites .....	122
3.2	Électrolyse sous champ magnétique.....	125
3.2.1	Expression de la densité de courant .....	125
3.2.2	Forces engendrées par le champ magnétique.....	126
3.2.3	Équations générales sous champ magnétique .....	126
3.3	Adimensionnalisation.....	127
3.3.1	Équations adimensionnalisées.....	127
3.3.2	Relations entre les nombres sans dimension.....	130
3.4	Outil numérique.....	133
3.4.1	Généralités sur l'outil numérique.....	133
3.4.2	Maillages utilisés .....	134
3.4.3	Résolution des écoulements de ferri/ferrocyanure.....	136
3.4.4	Résolution des écoulements en eau de mer.....	137
Chapitre 4 Résultats des simulations numériques .....		139
4.1	Simulations pour la solution de $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ , canal large .....	140
4.1.1	Courants limites de diffusion .....	140
4.1.2	Profils de densité de courant aux électrodes .....	141
4.1.3	Profils de vitesse sur l'axe du canal .....	142

4.2	Simulations pour la solution de $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ , canal étroit.....	144
4.2.1	Courants limites de diffusion.....	144
4.2.2	Profils de courant aux électrodes.....	145
4.2.3	Vitesses dans le canal .....	146
4.3	Simulations pour la solution d'eau de mer.....	147
4.3.1	Profils de courant aux électrodes.....	147
4.3.2	Vitesses dans le canal .....	148
	Conclusion.....	149
	Conclusion générale .....	151
	Bibliographie .....	155





# Notations et symboles

## Notations

$A, a$	grandeur scalaire (italique)
$\mathbf{A}, \mathbf{a}$	grandeur vectorielle (gras-italique)
$\mathbf{A}, \mathbf{a}$	grandeur tensorielle (gras)
$\ \mathbf{A}\ $	norme du vecteur $\mathbf{A}$
$\cdot$	produit scalaire
$\times$	produit vectoriel
$\otimes$	produit tensoriel
$dz$	élément différentiel (ici, de longueur suivant $z$ )
$dS$	élément différentiel du second ordre d'une surface (notation allégée de $d^2S$ )
$dV$	élément différentiel du troisième ordre d'un volume (notation allégée de $d^3V$ )
$\mathbf{n}$	vecteur unitaire normal à une surface
$\left. \frac{\partial A}{\partial \mathbf{n}} \right)_{\text{électrode}}$	dérivée normale à l'électrode
$X$	grandeur quelconque

## Lettres latines

$A$	$m^2$	aire
$B$	$T$	champ magnétique (induction magnétique)
$c$	$m.s^{-1}$	vitesse du son/vitesse de la lumière (célérité)
$C_i, C^*$	$mol.m^{-3}$	concentration molaire en espèce ( $i$ ), en espèce électroactive
$C_{i\,e}, C_{i\,0}$	$mol.m^{-3}$	concentration en espèce ( $i$ ) à l'électrode
$C_{i\,\infty}$	$mol.m^{-3}$	concentration en espèce ( $i$ ) dans le bain, loin de l'électrode
$D_i$	$m^2.s^{-1}$	diffusivité moléculaire de l'espèce ( $i$ ) dans le bain
$E$	$V.m^{-1}$	champ électrique
$E_{Ox/Red}$	$V$	potentiel du couple $Ox/Red$
$E^0_{Ox/Red}$	$V$	potentiel standard du couple $Ox/Red$
$f$	$V$	potentiel efficace

$f$	-	coefficient de frottement
$f_X$	Hz	fréquence particulière
$f, f_v$	N	force, force de frottement visqueux
$F$	$N.m^{-3}$	densité volumique de force
$I, i_L$	A	courant électrique, courant limite de diffusion
$j, j_0$	$A.m^{-2}$	densité de courant électrique, densité de courant d'échange
$j_L$	$A.m^{-2}$	densité de courant limite de diffusion
$j_C, j_D, j_M$	$A.m^{-2}$	densité de courant de convection, diffusion, migration
$J_i$	$mol.m^{-2}.s^{-1}$	flux molaire de diffusion de l'espèce ( $i$ )
$k_d$	$m.s^{-1}$	coefficient de transfert de matière
$M_i$	$kg.mol^{-1}$	masse molaire de l'espèce ( $i$ )
$n$	-	nombre d'électrons échangés dans la réaction électrochimique
$N_i, N_{iL}$	$mol.m^{-2}.s^{-1}$	flux molaire, flux molaire en régime de limite diffusionnelle
$p, p_1, p_2$	m	profondeur
$P, p, \Delta p$	Pa	pression, différence de pression
$P^*$	Pa	pression étoilée, $P^* = P + \rho gz$
$P$	$N.m^{-3}$	poussée
$P_X$	$W.m^{-3}$	puissance volumique relative à $X$
$q$	C	charge électrique
$r_i$	m	rayon ionique de l'ion ( $i$ )
$R_i$	$mol.m^{-3}.s^{-1}$	taux de production/consommation volumique de l'espèce ( $i$ )
$s$	$s^{-1}$	gradient de vitesse pariétal
$S, S_X$	$m^2$	surface générale/particulière
$S$	‰	salinité
$t$	s	temps
$T_X$	s	intervalle de temps particulier
$T$	K	température
$u_i$	$m^2.s^{-1}.V^{-1}$	mobilité ionique absolue des ions ( $i$ )
$u_i^{//} u_i^T u_i^H$	$m^2.s^{-1}.V^{-1}$	mobilité ionique absolue axiale/transverse/de Hall des ions ( $i$ )
$U_X$	V	différence de potentiel particulière
$V, V_X$	$m.s^{-1}$	vitesse générale/particulière
$W_i$	$J.mol^{-1}$	énergie cinétique intrinsèque de l'ion ( $i$ )
$z_i$	-	charge de l'ion ( $i$ )

**Lettres grecques**

$\alpha$	-	facteur de symétrie du transfert électronique pour l'oxydation
$\Gamma_i$	-	facteur énergétique intrinsèque de l'ion ( $i$ )
$\delta_N$	$m$	épaisseur de la couche de Nernst
$\varepsilon$	$F.m^{-1}$	permittivité électrique d'un milieu
$\varepsilon_r$	-	permittivité électrique relative d'un milieu
$\eta, \eta_a, \eta_c$	$V$	surtension, surtension anodique, surtension cathodique
$\eta_e, \eta_{tot}$	-	rendement électrique, rendement total
$\mu_m$	$H.m^{-1}$	perméabilité magnétique d'un milieu
$\mu$	$kg.m^{-1}.s^{-1}$	viscosité dynamique
$\bar{\mu}_i$	$J.mol^{-1}$	potentiel électrochimique
$\mu_i^0$	$J.mol^{-1}$	potentiel chimique standard
$\nu$	$m^2.s^{-1}$	viscosité cinématique
$\rho$	$kg.m^{-3}$	masse volumique
$\rho_e$	$C.m^{-3}$	densité volumique de charge électrique
$\sigma$	$S.m^{-1}$	conductivité électrique
$\tau_W$	$Pa$	contrainte pariétale
$\phi, \Delta\phi$	$V$	potentiel, différence de potentiel
$\delta\phi_a, \delta\phi_c$	$V$	surtension anodique, surtension cathodique
$\varphi$	$rad$	déphasage

**Indices et exposants**

$X$	grandeur générale
$X_e, X_i$	grandeur relative à une espèce/un ion en solution
$X_p$	grandeur relative à une particule
$X_x$	composante du vecteur $\mathbf{X}$ suivant la direction $x$
$X_y$	composante du vecteur $\mathbf{X}$ suivant la direction $y$
$X_z$	composante du vecteur $\mathbf{X}$ suivant la direction $z$
$X'$	grandeur adimensionnalisée

**Fonctions mathématiques et opérateurs**

$\operatorname{erfc}$	fonction erreur complémentaire
$\operatorname{grad}$	gradient
$\operatorname{div}$	divergence
$\operatorname{rot}$	rotationnel
$\Delta$	laplacien

**Nombres adimensionnels**

$K$	facteur de charge
$M_d$	facteur de magnéto-diffusion
$N$	paramètre d'interaction
$Pe$	nombre de Péclet
$Re$	nombre de Reynolds
$R_m$	nombre de Reynolds magnétique
$Sc$	nombre de Schmidt
$Sh$	nombre de Sherwood
$Wa$	nombre de Wagner

**Constantes**

$e$	$1,602.10^{-19} \text{ C}$	charge élémentaire (charge de l'électron)
$\varepsilon_0$	$8,854.10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$	permittivité électrique du vide
$F$	$96\,485 \text{ C.mol}^{-1}$	constante de Faraday
$\mu_0$	$4\pi.10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$	perméabilité magnétique du vide
$R$	$8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	constante des gaz parfaits





# Introduction générale

Le champ magnétique est un paramètre novateur dans l'étude des systèmes électrochimiques. L'utilisation d'un champ magnétique lors d'une électrolyse, constituant alors une magnétoélectrolyse, est un moyen d'améliorer les propriétés des revêtements métalliques obtenus par cette électrolyse, surtout ceux dont le dépôt est contrôlé par le transport de masse tels que le cuivre, l'argent ou le zinc. Il s'agit aussi d'un moyen d'étude des propriétés physico-chimiques des solutions électrolytiques permettant de s'affranchir de certains inconvénients des méthodes conventionnelles. Le champ magnétique induit un mouvement dans la solution électrolytique qui est traversée par un courant électrique. Cette action a été étudiée depuis plusieurs décennies et est bien connue pour des électrolyses sous champ magnétique modéré. Cependant, l'influence d'un champ magnétique intense – de l'ordre de 10 teslas – sur les processus d'électrolyse n'a fait l'objet que de peu d'études expérimentales ou théoriques, et est encore peu connue.

Les recherches menées lors de cette thèse portent sur l'étude de l'influence d'un champ magnétique fort sur les processus électrochimiques, et en particulier l'étude des forces électromagnétiques, engendrées par l'interaction de ce champ avec un courant électrique. Cette étude est appliquée à la propulsion magnétohydrodynamique en eau de mer pour des navires de surface, en vue de l'implantation de propulseurs auxiliaires leur permettant des rotations et accélérations brutales pendant quelques minutes. Les navires susceptibles d'être équipés de ces propulseurs sont avant tout des bateaux militaires de type frégate, dans le but d'éviter des agressions – en particulier par des torpilles – en effectuant des manœuvres très rapides. Cette application nécessite d'étudier une hydrodynamique couplée à un champ de force électromagnétique et associée à des phénomènes électrochimiques. Deux laboratoires participent à cette étude : le laboratoire EPM-SIMaP, dont l'équipe pampir est spécialisée en magnétohydrodynamique (MHD), ainsi que le laboratoire DTI de Reims spécialisé en expérimentation électrochimique sous champ magnétique.



### **Méthode d'approche**

L'étude est menée parallèlement de manière théorique et expérimentale, en donnant une large place à la simulation numérique et à la comparaison de ces résultats avec l'expérience. Dans ce cadre les modèles classiques de turbulence pourraient être revisités pour prendre en compte la présence d'un champ de force massique de direction privilégiée ce qui pourrait introduire une forte anisotropie dans les caractéristiques des fluctuations tridimensionnelles de vitesse. L'approche est réalisée dans le cadre des faibles valeurs du nombre de Reynolds magnétique ce qui est bien justifié dans l'eau de mer de très faible conductivité électrique et dans les électrolytes en général. Cela signifie que le champ magnétique imposé n'est pas affecté par les courants induits qui développent un champ magnétique tout à fait négligeable.

Ce travail est fortement lié à l'étude des phénomènes d'origine électrochimique qui se développent aux électrodes. En effet les densités de courant admissibles et donc la densité de force massique sont contrôlées par les processus de transfert électrochimique. Si l'on admet que la densité pariétale de courant résulte d'un phénomène diffusif des espèces qui réagissent à l'électrode, caractérisé par de forts nombres de Schmidt, alors la question du rôle de la turbulence pariétale est totalement ouverte. Cette question n'a été que très peu abordée jusqu'à présent, les quelques travaux effectués étant centrés sur des modèles sommaires de diffusion turbulente basés sur des approches classiques qui sont totalement à revoir dans le cadre de forts nombres de Schmidt et de l'influence des forces électromagnétiques. Cet aspect des choses sera pris en compte par ses conséquences au niveau des conditions aux limites du problème. Ceci a nécessité une collaboration étroite entre les équipes de Reims et de Grenoble.

Le problème numérique est traité par la méthode des volumes finis selon une approche déjà éprouvée pour traiter des problèmes électrochimiques contrôlés par des champs magnétiques. Le couplage des caractéristiques électrochimiques à la distribution du courant électrique est bien maîtrisé avec et sans la présence du champ magnétique, en situation laminaire. Ces recherches ont donné lieu à trois thèses successives au laboratoire (Jacques Josserand, Ghislaine Ngo Boum et Pedro Olivas) toutes dédiées à la modélisation de systèmes électrochimiques ayant des propriétés proches de ceux qui seront étudiés dans cette thèse. Par ailleurs une approche globale des propulseurs MHD en régime permanent a déjà été réalisée dans l'équipe pamir (thèses de Damien Convert et Patrick Boissonneau).

### **Application à la propulsion MHD pour les navires de surface**

La propulsion MHD met à profit l'interaction d'un champ magnétique avec un courant électrique imposé dans l'eau de mer pour créer un champ de force électromagnétique susceptible de mettre l'eau en mouvement et ainsi par réaction de propulser le navire. L'eau de mer étant très faiblement conductrice (de l'ordre de 5 S/m) les intensités de courant qui peuvent être introduites dans le milieu sont forcément limitées d'autant plus que l'eau est fortement dissipative en énergie par effet Joule, ce qui nuit au rendement énergétique du système. Il est donc nécessaire d'utiliser des champs forts générés par des bobines supraconductrices pour obtenir des forces significatives en augmentant le champ plutôt que le courant. Dans le concept développé, le courant électrique est introduit dans le

milieu par conduction à travers des électrodes. L'étude est donc centrée essentiellement sur la détermination des performances d'un système de propulsion en fonctionnement séquentiel permettant à un bâtiment de type Frégate d'effectuer des manœuvres d'urgence très rapides en cas de nécessité. Dans ces conditions, le navire devra pouvoir mettre en œuvre de manière quasi instantanée de l'énergie stockée dans de grandes bobines supraconductrices qui devront être optimisées pour ne pas pénaliser trop fortement la masse du navire.



**Frégate de type Lafayette, navire envisagé pour l'implantation d'une propulsion auxiliaire MHD**

## **Objet de la thèse**

Devant le manque de résultats théoriques et expérimentaux sur les effets des champs magnétiques intenses sur les processus d'électrolyse, il paraît important de quantifier théoriquement et expérimentalement l'influence de tels champs ; ces résultats permettant dans un second temps de quantifier les effets pour l'application visée de propulsion. Pour ce faire, le présent travail est composé de quatre parties :

La première est une revue bibliographique replaçant l'étude dans son contexte scientifique. La seconde porte sur l'étude expérimentale du système électrochimique, la conception et l'exploitation d'un dispositif expérimental représentant un propulseur MHD à échelle réduite. La troisième se rapporte à l'étude théorique de ce système électrochimique, avec l'établissement de corrélations entre les principaux paramètres de l'écoulement et des équations le régissant, en vue de leur utilisation pour des simulations. La dernière partie est consacrée à la simulation numérique de l'écoulement étudié. Elle présente les hypothèses et les résultats, ainsi qu'une comparaison avec les résultats expérimentaux, et une discussion sur leur validité. Finalement, en conclusion, une synthèse des résultats fondamentaux concernant l'influence des forces électromagnétiques sur les processus électrochimiques sera présentée.



# Chapitre 1

## Etude Bibliographique

Cette étude bibliographique est composée de deux parties. D'une part une revue des travaux présentant l'influence du champ magnétique sur les processus électrochimiques et d'autre part une revue des travaux et réalisations portant sur la propulsion magnétohydrodynamique en eau de mer, technologie qui utilise les effets du champ magnétique qui seront abordés dans la première partie.

La présence d'un champ magnétique dans une solution électrolytique a plusieurs effets plus ou moins bien connus qui ont été étudiés dans de nombreux travaux. Il a été étudié en particulier l'influence du champ magnétique sur les propriétés physico-chimiques de l'électrolyte, sur le transport de matière en solution et à l'interface électrode/solution, et sur la cinétique réactionnelle.

L'étude des effets du champ magnétique sur le transport de matière sera limitée aux effets de la force électromagnétique – appelée force de Lorentz – qui résulte de l'interaction d'un courant électrique circulant dans la solution électrolytique et d'un champ magnétique. Il existe un autre effet du champ magnétique qui est dû uniquement au gradient de l'énergie magnétique présente dans la solution, de par la nature diamagnétique, paramagnétique ou ferromagnétique des ions et particules présents en solution. Pour une étude approfondie de ces effets, il est possible de se reporter à la thèse d'A. Nouri [1], consacrée à ce sujet en plein développement.

La propulsion magnétohydrodynamique en eau de mer utilise la force de Lorentz en faisant circuler un courant électrique dans un volume d'eau de mer baignant dans un champ magnétique. Ce procédé a surtout été étudié pour des sous-marins, mais il peut aussi s'appliquer aux navires de surface, ce qui est le cas pour la présente thèse. Quelques prototypes de bateaux propulsés de cette façon ont déjà été réalisés.

## 1.1 Effets du champ magnétique sur les processus d'électrolyse

L'électrolyse en présence d'un champ magnétique se nomme la magnétoélectrolyse, et l'étude des phénomènes apparaissant en magnétoélectrolyse est la magnétoélectrochimie. Cette discipline est à la croisée de trois sciences : la chimie, la mécanique des fluides et l'électromagnétisme. Les couplages entre ces trois disciplines dans les processus de magnétoélectrolyse ainsi que les prometteuses applications de ces procédés ont été étudiés dans de nombreux travaux, à différentes échelles et avec différents points de vue [2-4]. Des articles de synthèse bibliographiques ont été proposés par T.Z. Fahidy [5] et plus récemment par E. Steiner [6]. Ils passent en revue les progrès réalisés depuis les premiers travaux réalisés en électrochimie. Une brève revue bibliographique concernant les modifications des propriétés physico-chimiques des électrolytes engendrées par le champ magnétique commence ce chapitre.

### 1.1.1 Effets sur les propriétés de l'électrolyte

Plongée dans un champ électromagnétique, une particule chargée, par exemple un ion se trouvant dans un électrolyte, est soumise à une force qui dépend de sa charge  $q$  et de sa vitesse  $V_p$ . Cette force électromagnétique est la force de Lorentz qui s'exprime en fonction des champs électrique  $E$  et magnétique  $B$  locaux :

$$f = q(E + V_p \times B) \quad (1.1)$$

Le champ électrique a un effet d'accélération de la particule et le champ magnétique a un effet déviateur sur la trajectoire, connu sous le nom d'effet Hall. Cette force agissant directement sur les particules composant l'électrolyte, ses propriétés physico-chimiques sont susceptibles d'être modifiées.

La conductivité électrique est l'un des principaux paramètres qui contrôlent les équations de l'électrochimie. Des mesures montrent que sa valeur augmente de 4 à 20 % sous champ magnétique [5]. Les phénomènes électrochimiques nécessitent par ailleurs la connaissance de la diffusivité moléculaire des ions en présence. Toutes ces grandeurs sont affectées par l'action du champ magnétique et prennent alors un caractère tensoriel, comme il l'a été montré dans les travaux de E. Tronel-Peyroz et A. Olivier [4].

### Rappel des propriétés de l'électrolyte hors champ magnétique [7]

La conductivité et les diffusivités moléculaires peuvent se calculer à partir d'une même grandeur, la mobilité ionique. La mobilité ionique  $u_i$  de l'ion ( $i$ ), indique la façon dont se comporte l'ion en présence d'un champ électrique  $E$ . En régime établi, la vitesse moyenne  $V_i$  des ions ( $i$ ), va s'aligner suivant le champ  $E$ . On aura alors

$$V_i = u_i \cdot E \quad (1.2)$$

avec  $u_i > 0$  si ( $i$ ) est un cation (ion chargé positivement) et  $u_i < 0$  si ( $i$ ) est un anion (ion chargé négativement). Cette définition non conventionnelle (signe selon la charge de l'ion) permet de s'affranchir des problèmes de signes dans les équations à venir et d'obtenir une expression unique des différentes propriétés, quelles que soient les charges des ions.

La mobilité ionique en l'absence de champ magnétique est donnée par

$$u_i = \frac{z_i e}{6\pi\mu r_i} \quad (1.3)$$

expression obtenue en négligeant toute interaction entre les différentes particules et en contrebalançant la force exercée par le champ électrique par la force de frottement visqueux.

$$\mathbf{f}_v = -6\pi\mu r_i \mathbf{V}_i \quad (1.4)$$

Les diffusivités moléculaires  $D_i$  se déduisent des mobilités ioniques  $u_i$  par la relation d'Einstein (définie pour une solution infiniment diluée)

$$D_i = \frac{RT}{z_i F} u_i \quad (1.5)$$

La conductivité électrique de l'électrolyte a pour expression

$$\sigma = F \left( \sum_i z_i u_i C_i \right) \quad (1.6)$$

### Sous champ magnétique

Sous champ magnétique,  $u_i$  prend un caractère tensoriel. Si le champ  $\mathbf{B}$  est suivant l'axe  $z$ , on a alors, d'après E. Tronel-Peyroz et A. Olivier [4] :

$$\mathbf{u}_i = \begin{bmatrix} u_i^T & u_i^H & 0 \\ -u_i^H & u_i^T & 0 \\ 0 & 0 & u_i'' \end{bmatrix} \quad (1.7)$$

où  $u_i'' = u_i$  est la mobilité axiale<sup>1</sup>

$$u_i^T = \frac{u_i}{1 + (u_i \Gamma_i B)^2} \text{ la mobilité transverse}$$

$$u_i^H = \frac{u_i^2 \Gamma_i B}{1 + (u_i \Gamma_i B)^2} \text{ la mobilité tangentielle, de type Hall}$$

avec  $\Gamma_i = \left( \operatorname{erfc}(R_i) + \frac{4R_i}{\sqrt{\pi}} e^{-R_i^2} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{3} R_i^2 \right) \right)^{-1}$ , un facteur dépendant de l'énergie cinétique intrinsèque de l'ion ( $i$ )

et  $R_i^2 = \frac{W_i}{RT}$  où  $W_i$  est l'énergie cinétique intrinsèque de l'ion.

---

<sup>1</sup> La viscosité  $\mu$  de la solution, apparaissant dans l'expression de  $u_i$ , sera considérée comme constante en fonction du champ magnétique ; les variations relatives observées étant de l'ordre de  $10^{-3}$  pour des champs magnétiques d'environ  $1 \text{ T}$ .

Les tenseurs de conductivité et de diffusivités moléculaires se déduisent des  $\mathbf{u}_i$  par les relations suivantes :

$$\boldsymbol{\sigma} = F \left( \sum_i z_i C_i \mathbf{u}_i \right) \quad \text{et} \quad \mathbf{D}_i = \frac{RT}{z_i F} \mathbf{u}_i \quad (1.8)$$

Les mêmes auteurs montrent que, par exemple, pour une solution diluée de ferri/ferrocyanure de potassium avec un électrolyte support de KCl ( $\Gamma \sim 10^3$  et  $u \sim 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s/V}$ ) plongée dans un champ magnétique modéré ( $B < 1 \text{ T}$ ), le produit  $u^2 \Gamma^2 B^2$  est très petit devant 1. Les mobilités transverse et de Hall peuvent donc se réduire à :

$$u_T \sim u \quad \text{et} \quad u_H \sim u^2 \Gamma B \quad (1.9)$$

Le courant de migration sous champ magnétique prend alors l'expression suivante [8] :

$$\mathbf{j}_M = \sigma (\mathbf{E} + u \Gamma \mathbf{E} \times \mathbf{B}) \quad (1.10)$$

Concernant les diffusivités des espèces en solution, peu de mesures sont disponibles sous champ magnétique. Toutefois, il est apparu qu'en présence d'un champ magnétique, elles subissaient des variations relativement faibles et dépendant de l'espèce considérée [5].

Des effets thermiques ont été également observés par E. Tronel-Peyroz et A. Olivier [9]. Une modification locale de la température de l'électrolyte, due à un effet Joule induit par le champ magnétique, a en effet été mesurée lorsqu'il est traversé par un courant électrique et plongé dans un champ constant.

### 1.1.2 Effets sur le transport de matière en solution

Contrairement aux propriétés physico-chimiques de la solution électrolytique, le transport de matière est modifié de manière significative par le champ magnétique. Plusieurs auteurs montrent que le champ magnétique augmente les courants limites (voir paragraphe 1.1.4 pour plus de détails sur le régime de limite diffusionnelle) lorsqu'il est appliqué sur l'ensemble de la cellule électrochimique [10-14]. L'augmentation du courant limite provient de l'existence d'un flux convectif, tangentiel à l'électrode, engendré par la force de Lorentz, qui diminue l'épaisseur de la couche de diffusion. L'accroissement du courant limite peut atteindre 200% dans les meilleurs cas, l'accroissement maximum de courant étant obtenu lorsque le vecteur champ magnétique est perpendiculaire aux lignes de courant et parallèle à la surface de l'électrode [14]. Dans cette configuration, il existe une valeur critique de champ magnétique au-delà de laquelle le régime de limite diffusionnelle n'est plus atteint. Cette valeur critique, modérée quand l'électrolyte est moyennement concentré en espèces actives, diminue fortement lorsque leur concentration augmente. De plus, pour une concentration fixée, la valeur critique diminue lorsque le nombre de Reynolds augmente. En effet, un écoulement plus rapide au voisinage de l'électrode diminue l'épaisseur de la couche limite de diffusion, car sa taille est liée à celle de la couche limite hydrodynamique. Le renouvellement des espèces consommées à l'électrode peut alors devenir suffisamment rapide pour qu'une concentration nulle à la électrode – correspondant au régime de limite diffusionnelle – ne puisse jamais être atteinte.

S'appuyant sur leurs observations de l'action motrice d'un champ magnétique sur une solution conductrice, R. Aogaki et al [15-17] proposent de substituer le couplage des champs magnétique et électrique aux éléments mécaniques classiques utilisés pour générer un écoulement d'électrolyte. L'idée est testée sur une cellule d'électrolyse constituée d'électrodes planes horizontales, encastrées dans les parois d'un canal court qui est immergé dans un grand volume d'électrolyte, en présence d'un champ magnétique. Les auteurs montrent que la force de Lorentz peut être utilisée pour déplacer le fluide. La vitesse de l'écoulement est alors directement contrôlée par le champ – le dispositif électrodes/champ magnétique fonctionnant comme une pompe. Ce système pourrait donc peut-être se substituer à l'électrode à disque tournant actuellement largement utilisée pour l'étude des systèmes électrochimiques. Cette dernière, mise en rotation par un dispositif extérieur, requiert une dimension de cellule suffisamment grande par rapport à celle de l'électrode pour que l'hydrodynamique pariétale soit constante et calculable de façon analytique. Le système d'électrolyse étant très sensible aux variations des différents paramètres – notamment la température – une taille réduite de cellule est plus avantageuse pour leur contrôle, du fait de son inertie thermique réduite. Les cellules utilisant un champ magnétique présentent donc un grand intérêt car la contrainte au niveau de la taille est supprimée ; on peut donc concevoir de plus petites cellules et ainsi mieux contrôler les paramètres de travail et surtout leur homogénéité.

Par analogie avec l'électrode disque-anneau tournant, les mêmes auteurs montrent aussi que deux paires d'électrodes encastrées dans les parois d'un canal et placées dans un champ magnétique peuvent être utilisées pour étudier le mécanisme d'une réaction électrochimique [18]. L'électrolyte est mis en mouvement par la convection électromagnétique ; à la surface de la première paire d'électrodes, une espèce intermédiaire est formée à partir de l'espèce active présente en solution. L'espèce formée est ensuite transportée vers la seconde paire d'électrodes où elle est à son tour transformée. L'évolution des réactions interfaciales et les interférences entre l'écoulement induit et le processus de diffusion de l'espèce intermédiaire peuvent être analysées en comparant le courant circulant entre chacune des deux paires d'électrodes.

O. Aaboubi, J.-P. Chopart et al [8] appuient l'idée d'utiliser le champ magnétique comme pompe électromagnétique par l'argument que lorsque la convection forcée est générée mécaniquement, au voisinage de l'électrode l'écoulement est freiné par l'existence de la convection naturelle qui crée un mouvement transversal. Une valeur minimale de la vitesse induite par la convection forcée près de la paroi est donc nécessaire pour que celle-ci soit prépondérante. Avec le dispositif électromagnétique, la vitesse de l'écoulement est directement liée à la valeur du champ magnétique et l'écoulement est créé partout où un courant électrique circule. Toutefois, ce système est limité lorsque la concentration des espèces électroactives est très faible, car il faut alors un champ magnétique intense pour produire un résultat acceptable.

L'effet du champ magnétique sur le transfert de matière est lié à la géométrie de la cellule et à l'orientation du champ. Dans le cas des électrodes planes, les meilleurs résultats sont obtenus lorsque les champs électrique et magnétique sont perpendiculaires [14,19-21].



## Résultats théoriques

Le processus de magnétoélectrolyse fait intervenir les phénomènes de convection naturelle, forcée ou mixte, combinés avec les concepts de l'électromagnétisme, ce qui rend son analyse mathématique difficile. Un traitement rigoureux, tenant compte de l'électrochimie fondamentale, des phénomènes de transport et des principes MHD est exclu, étant donné le nombre élevé de variables. Un modèle mathématique, basé sur les équations relatives à ces théories a déjà été proposé par T.Z. Fahidy [5,22] et par M.S. Quraishi [19]. Une solution rigoureuse qui tiendrait compte de toutes ces équations étant impossible à obtenir, des solutions approchées ont été cherchées. En l'absence de résolution numérique intégrale du système, des corrélations semi-empiriques reliant la densité de courant électrique aux paramètres de l'électrolyse ont été établies.

L'évolution du courant limite en fonction du champ magnétique  $B$  et de la concentration en espèces électroactives  $C^*$  a été analysée par R. Aogaki et al lors de plusieurs expériences. Ils déterminent des puissances de  $B$  et de  $C^*$  différentes en fonction du type de cellule électrochimique et des électrodes utilisées. Ainsi, un champ magnétique imposé sur une cellule à deux électrodes rectangulaires suffisamment éloignées, engendre une convection conduisant à un courant limite proportionnel à  $B^{1/3}$  et  $C^{*4/3}$  [16]. En revanche, lorsque la distance séparant les deux électrodes est très petite devant la longueur de la cellule, le courant devient proportionnel à  $B^{1/2}$  et  $C^{*3/2}$  [17]. Dans les deux cas, ils interprètent les résultats expérimentaux en utilisant l'équation de Navier-Stokes et l'équation de diffusion convective. G. Ngo Boum [23] retrouve les mêmes résultats numériquement, en effectuant des simulations des cas explorés par R. Aogaki et en introduisant une expression unique – quel que soit l'endroit considéré dans l'électrolyte – pour la densité de courant électrique.

A. Olivier et al [12] retrouvent  $j_L \sim B^{1/3} C^{*4/3}$  pour de fortes concentrations en espèces actives et dans le cas d'une cathode disque dans un champ parallèle à sa surface. Z.H. Gu et al [24] ont la confirmation expérimentale de la variation de  $j_L$  avec la puissance 1/3 de l'induction magnétique ; ceci pour une cathode plane verticale faisant face à un disque anodique dans un champ parallèle à la surface des électrodes. O. Aaboubi, J.-P. Chopart et al [8] obtiennent une corrélation analogue pour une électrode circulaire soumise à un champ parallèle à sa surface. En synthétisant les résultats expérimentaux de divers travaux, T.Z. Fahidy [25] a également proposé une loi statistique de l'évolution du courant limite vis à vis du champ magnétique et a montré qu'il est difficile d'établir de façon unique une expression analytique qui décrive correctement ce comportement.

Une autre approche aussi bien expérimentale que théorique de l'influence du champ magnétique sur les phénomènes de transport de masse dans le système ferri/ferrocyanure de potassium ( $K_3Fe(CN)_6 / K_4Fe(CN)_6$ ) a été développée par O. Aaboubi et al [8]. Cette démarche – similaire à celle de L. Mollet et al [26], basée sur l'intégration de l'équation de convection-diffusion pour un écoulement laminaire parallèle à une surface plane circulaire de diamètre  $d$  – conduit dans le cas d'un écoulement provoqué par le champ magnétique à :

$$j_L = 0,678 n F D^{2/3} s^{1/3} d^{5/3} C^* \quad (1.11)$$

où  $n$  est le nombre d'électrons échangés lors de la réaction électrochimique et où  $s$

représente le gradient de vitesse pariétal qui vaut  $kBC^*$  au courant limite ; avec  $k$  une constante de proportionnalité déterminée expérimentalement, exprimée en  $\text{m}^3 \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Pour le même système, O. Devos et al [27] ont montré que l'emploi de petits aimants permanents – qui imposent un champ magnétique localisé au voisinage immédiat de l'électrode de travail – engendre une convection forcée qui induit une augmentation identique des courants limites. Les résultats obtenus en régimes stationnaire et dynamique sont en accord avec ceux de l'approche précédente. Contrairement à cette approche qui néglige la composante normale de la vitesse du fluide, en suivant la même démarche, L. Mollet et al [26] et J.-P. Chopart et al [28] ont montré que dans le cas où le régime hydrodynamique est à la fois contrôlé par la convection forcée d'origine magnétohydrodynamique et par la convection naturelle, le courant limite peut être mis sous la forme :

$$j_L = 0,678 nFD^{2/3} s^{1/3} d^{5/3} C^* \left( 1 + \frac{u}{B} \right) \quad (1.12)$$

où  $u$  est une constante qui dépend des composantes de vitesse normale et tangentielle du fluide.

Ces résultats confortent dans l'idée que l'action du champ magnétique sur le transfert de matière s'exerce essentiellement par le biais de la force de Lorentz qui agit sur le transport de matière par convection. Toutefois, la nécessité de cerner cette action conduit les chercheurs à s'intéresser aux éventuels mécanismes au niveau de l'interface électrode-solution qui pourraient être influencés par le champ magnétique.

### 1.1.3 Effets à l'interface électrode-solution

En se rapprochant de l'électrode, les lignes de courant électrique deviennent perpendiculaires à sa surface. Si le vecteur champ magnétique est parallèle au plan de l'électrode, la force de Lorentz engendre un écoulement de fluide de vitesse tangentielle à l'électrode et perpendiculaire au vecteur champ magnétique. Cet effet a été observé en électrodéposition sous courant pulsé par R.N. O'Brien et al [29-30] qui ont mis en évidence par interférométrie laser l'écoulement du fluide généré par un champ magnétique au voisinage d'une électrode verticale.

Une autre interprétation microscopique développée par J.-P. Chopart et al [31] a permis de mieux comprendre l'origine de l'écoulement créé par le champ magnétique et d'expliquer certains phénomènes ne pouvant pas relever de la force de Lorentz. L'écoulement résulte également d'une force magnétoélectrocinétique d'intensité  $F_x$  tangentielle à la surface de l'électrode et qui prend naissance dans la couche diffuse (partie externe de la double couche électrochimique, voir [32]). En effet, en présence d'un champ électrique  $E_y$  et d'un champ magnétique  $B_z$ , il existe un champ électrique transverse  $E_x$  qui s'écrit au voisinage de l'électrode (voir orientation Figure 1.1) :

$$E_x = \lambda E_y B_z \quad (1.13)$$

où  $\lambda$  est une grandeur caractéristique de la solution, exprimée en  $\text{T}^{-1}$ , qui dépend en particulier de la mobilité des ions.

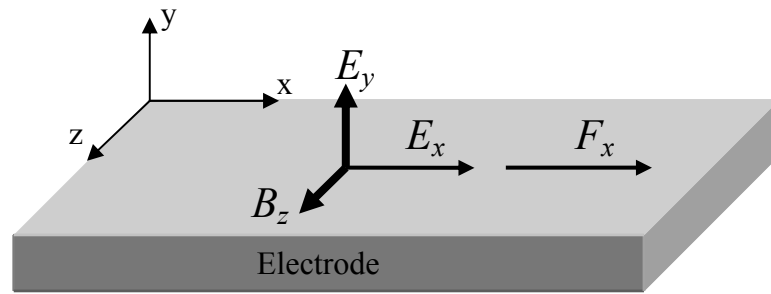


Figure 1.1 – Schéma de l'orientation des champs électrique et magnétique au voisinage d'une électrode

Dans la couche diffuse, ce champ crée sur la charge d'espace  $\rho(y)$  la force  $F_x$  d'expression :

$$F_x = \rho_e(y)E_x \quad (1.14)$$

La valeur locale de la densité de charge électrique  $\rho_e(y)$  est régie par l'équation de Poisson sur le potentiel électrique qui peut ici s'écrire de la façon suivante :

$$\rho_e(y) = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{dE_y}{dy} \quad (1.15)$$

Au final, la force magnétoélectrocinétique  $F_x$  s'exprime par :

$$F_x = \lambda \epsilon_0 \epsilon_r B_z E_y \frac{dE_y}{dy} \quad (1.16)$$

Cette force engendre une vitesse tangentielle  $V_x$  qui en est déduite par l'intermédiaire de l'équation de Navier-Stokes, d'expression simplifiée au voisinage de l'électrode :

$$F_x = \mu \frac{\partial^2 V_x}{\partial y^2} \quad (1.17)$$

Ainsi, la présence simultanée d'un champ magnétique et d'une charge électrique volumique dans la couche diffuse provoque une convection localisée à l'interface électrode-solution par effet magnétoélectrocinétique. Ce phénomène physique est la cause des processus convectifs responsables de l'augmentation des courants limites pour les systèmes régis par le transport de masse. Les équations précédentes permettent de déterminer par intégration le profil de vitesse convective au voisinage de l'électrode, et par conséquent les lois de concentrations des espèces électroactives et du courant résultant.

Pour confirmer l'hypothèse de l'existence d'un champ électrique tangentiel créé à la surface de l'électrode sous l'action d'un champ magnétique parallèle à cette surface, un dispositif expérimental nommé EKHD (électrocinétique-hydrodynamique) d'analyse des effets convectifs induits par ce champ transverse a été réalisé par J-P. Chopart et al [33-34]. Ce dispositif, qui consiste à appliquer un champ électrique transverse à la surface de l'électrode en absence de champ magnétique, a permis de mettre en évidence les mêmes effets sur le courant limite que ceux obtenus en présence du champ magnétique. En effet, ce courant limite est proportionnel au champ électrique transverse à la puissance  $1/3$ , que celui-ci soit imposé directement par le montage EKHD ou induit par la présence simultanée des champs magnétique et électrique appliqués en MHD.

### 1.1.4 Effets sur la cinétique réactionnelle

#### Rappels sur la cinétique électrochimique hors champ magnétique [35]

La densité de courant électrique  $j$  (courant traversant les électrodes par unité de surface) constitue une mesure de la vitesse d'une réaction électrochimique. En effet,  $j = nFv$ , où  $v$  est la vitesse de réaction, égale au produit de la concentration à l'électrode en espèce consommée lors de la réaction par une constante cinétique de réaction  $k$  :  $v = k.C_{ie}$ .

A l'interface entre une électrode et un électrolyte, deux réactions inverses ont lieu : une oxydation  $Red \rightarrow Ox + ne^-$  et une réduction  $Ox + ne^- \rightarrow Red$ . A l'équilibre, ces deux réactions produisent deux courants inverses qui s'annulent :  $j = j_{Ox} + j_{Red} = 0$ . Hors équilibre, les deux réactions ne se compensent plus et il apparaît un courant net :

$$j = j_0 \left\{ \frac{C_{Rede}}{C_{Red\infty}} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right) - \frac{C_{Oxe}}{C_{Ox\infty}} \exp\left(\frac{-(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right) \right\} \quad (1.18)$$

suivant la loi de Butler-Volmer, dans laquelle apparaissent le courant d'échange  $j_0$  et le facteur de symétrie du transfert électronique pour l'oxydation  $\alpha$ , qui sont les paramètres cinétiques de la réaction. Selon les conditions, deux régimes limites se distinguent.

Lorsque la vitesse de réaction est faible devant la vitesse de renouvellement des espèces, l'étape limitante du processus est le transfert électronique à l'interface électrode-solution. Les espèces atteignant la paroi ne sont transformées que très lentement. La différence de concentration entre la surface de l'électrode et le cœur du bain est alors pratiquement nulle. Les termes de concentrations se simplifient dans l'équation de Butler-Volmer et selon l'électrode auprès de laquelle on se trouve, l'un des deux termes est prédominant. La surtension  $\eta$  peut s'exprimer en fonction du courant par les lois de Tafel :

$$\eta = \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{j}{j_0}\right) \text{ si } \eta \gg 0 \quad \text{et} \quad \eta = -\frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln\left(\frac{|j|}{j_0}\right) \text{ si } \eta \ll 0 \quad (1.19)$$

A l'inverse de la situation précédente, lorsque la vitesse de réaction est très grande, les espèces présentes dans la zone réactive sont aussitôt transformées. Il s'établit donc un gradient de concentration de ces espèces entre l'électrode et le cœur du bain, localisé dans une zone appelée couche limite de diffusion. Son épaisseur est d'autant plus faible que l'agitation est importante. A l'interface, le courant net est égal au courant de diffusion (voir Chapitre 3), qui peut se linéariser grâce à l'approximation de Nernst :

$$j = -z_i F D_i \left. \frac{\partial C_i}{\partial n} \right)_{\text{électrode}} \approx -z_i F D_i \frac{C_{ie} - C_{i\infty}}{\delta_N} \quad (1.20)$$

Le régime de limite diffusionnelle est atteint quand la concentration à l'électrode s'annule :

$$j_L \approx z_i F D_i \frac{C_{i\infty}}{\delta_N} \quad (1.21)$$

#### Sous champ magnétique

Contrairement à l'effet du champ magnétique sur le transport de masse – qui est

indiscutable, au vu de la diversité et du grand nombre de travaux rencontrés dans la littérature – l'effet du champ magnétique sur la cinétique électrochimique de transfert de charge à l'électrode est controversé et les travaux à son sujet sont peu nombreux et contradictoires. Ainsi, E.J. Kelly montre que lorsqu'un électrolyte circule entre deux électrodes, le champ magnétique modifie la réaction de transfert de charge qu'il interprète par une variation de la différence de potentiel entre la phase métallique et le plan externe de Helmholtz [36]. Il explique que cette variation résulte de l'effet magnéto-hydrodynamique induit par la force de Lorentz. Ce résultat conduit C. Iwakura et al à élaborer un dispositif qui consiste à mettre en rotation une cellule électrochimique dans l'entrefer d'un aimant [21]. Ils utilisent cette technique pour électrodéposer du cuivre en absence de générateur (circuit fermé).

C.C. Lee et al ont étudié la cinétique du dépôt de nickel sur poudre d'alumine en présence de champ magnétique, en milieu hypophosphite [37]. Ils montrent que l'ordre de la réaction de dépôt chimique relatif à l'espèce hypophosphite augmente avec le champ magnétique, tandis que l'énergie d'activation du système diminue. Après d'autres recherches, J. Lee et al [38] ont montré, à l'aide de microélectrodes disques en platine plongées dans une solution de  $CH_3CN$  avec  $1\text{ M}$  de  $NB$  et  $0,01$  à  $0,1\text{ M}$  de  $TBAPF_6$ , que le potentiel et la distribution d'ions à l'interface dépendent de l'intensité du champ magnétique. La force électromagnétique qui convecte le fluide au voisinage de l'interface déplace sans distinction, d'une part les espèces créées à l'électrode et d'autre part les espèces non actives qui ont migré vers l'interface pour assurer localement l'électro-neutralité de la solution. Par conséquent, la concentration ionique à l'intérieur de la couche de diffusion diminue et devient proche de celle du bain. La conductivité de la solution au voisinage de l'électrode diminue alors et la surtension augmente. Cette dernière, qui est insignifiante dans le cas des solutions fortement concentrées en électrolyte support, devient importante en solution diluée et perturbe alors le transfert de charge.

A. Chiba et al [39] concluent – à partir de la modification des courbes intensité-potentiel – que les coefficients de transfert de charge en régime cathodique et anodique du système  $Cu^{2+}/Cu$  sont modifiés en présence du champ magnétique. Les résultats obtenus par Z.H. Gu et al en électrodissolution du cuivre en milieu  $NaCl-KSCN$  montrent également un léger effet du champ magnétique sur la pente des droites de Tafel [24].

En revanche, J.P. Chopart et al montrent par des méthodes de mesures électrochimiques stationnaires et dynamiques, que les paramètres cinétiques cathodique et anodique ne sont pas modifiés en présence de champ magnétique lors de l'électrodéposition et l'électrodissolution du cuivre en milieu acide [40]. Pour ce système, P. Fricoteaux et al confirment ce résultat à l'aide d'une méthode d'analyse, utilisant des radiotraceurs, qui montre que le champ magnétique est sans influence sur le courant d'échange [41]. O. Devos et al ont aussi montré à partir des résultats obtenus sur l'électrodéposition du zinc [42] et du nickel [43], par des méthodes électrochimiques stationnaires et dynamiques, que le champ magnétique n'entraîne aucune variation notable de la cinétique de transfert électronique. D'après ces auteurs, les modifications reportées dans la littérature pour des champs inférieurs à  $1\text{ T}$  ne sont dues qu'à des modifications de la surface réelle de l'électrode et non des paramètres cinétiques de transfert de charge.

## 1.2 Propulsion magnétohydrodynamique en eau de mer

Les applications de la magnétoélectrochimie sont très larges puisque cette science peut proposer une avancée à quasiment tous les domaines où est utilisée l'électrolyse. En particulier, les secteurs de l'automobile, de la métallurgie, de la micro-électronique, de la joaillerie ou de l'élaboration de métaux purs ou composites peuvent en tirer parti. La propulsion magnétohydrodynamique (MHD) en eau de mer est une autre application de la magnétoélectrochimie dont l'idée est apparue séduisante à partir des années 1960.

### 1.2.1 Historique

Ce mode de propulsion original – puisqu'il se passe de toute pièce mécanique mobile – a paru suffisamment attrayant pour qu'un brevet soit déposé aux Etats-Unis par W.A. Rice en 1961 [44]. Une maquette de navire propulsé par MHD en a montré la faisabilité [45]. Cependant, les modélisations de propulseurs MHD conduisaient à des performances très décevantes, avec des rendements maximaux de 5% [46-48], en prenant en compte uniquement les aspects électromagnétiques. Ces mauvaises performances étaient dues aux inductions trop limitées (inférieures à  $1,5\text{ T}$ ) avec les technologies traditionnelles de bobinage en fils de cuivre. La recherche a été stoppée à cause de l'impossibilité de fabriquer des bobines produisant de très fortes inductions, pour obtenir un rendement MHD correct. Le renouveau de la propulsion MHD date de la fin des années 1970 [49-50] avec l'apparition des aimants en bobinages supraconducteurs. La perspective d'inductions pouvant atteindre  $10\text{ T}$  redonne tout son intérêt à ce mode de propulsion.

Entre la fin des années 1970 et la fin des années 1980, les études prospectives – en particulier de prédiction de performances – ont motivé la mise en place de programmes de recherche et d'expérimentation [49-52]. Les pays les plus actifs dans ce domaine sont le Japon, les Etats-Unis et la Russie, rejoints dans les années 1990 par la Chine et la France.

Au Japon, en 1979, Y. Saji réalise deux maquettes de navires MHD dont une de  $3,6\text{ m}$  de long et pesant  $700\text{ kg}$ , et envisage la construction d'un brise-glace sans hélice propulsé par MHD [53]. Le premier véritable navire à propulsion MHD supraconducteur est le Yamato 1 [51, 54], qui navigue pour la première fois en 1992. L'objectif de ce programme n'était pas de réaliser une démonstration de performance (rendement inférieur à 1% pour une induction de  $4\text{ T}$ , vitesse de  $4\text{ nœuds}$ ), mais de démontrer une capacité technologique.



Figure 1.2 – Vue d'artiste du navire à propulsion MHD Yamato 1

Les Etats-Unis sont très innovants dans le domaine ; leur approche mélange des modélisations prédictives de performances, le développement d'outils numériques adaptés [55] et l'utilisation de boucles expérimentales de tailles diverses [56]. T.F. Lin [57] mène des expériences en circuit fermé, dans une configuration hélicoïdale et obtient des vitesses de  $3,7 \text{ m/s}$  et un rendement de  $10\%$  avec un champ magnétique de  $8 \text{ T}$ . En parallèle de ces recherches universitaires, l'US Navy publie plusieurs brevets [58] décrivant des sous-marins à propulsion MHD et à diminution de la traînée par contrôle de la couche limite en poupe.

La Russie présente au début des années 1990 des travaux originaux sur la propulsion MHD, avec des géométries assez complexes [59-61].

La Chine teste à la fin des années 1990 un prototype de bateau à propulseur MHD hélicoïdal muni d'un électroaimant de  $5 \text{ T}$ , le HEMS-1, et entreprend un partenariat avec le Japon pour tester la propulsion MHD en laboratoire avec des champs magnétiques de grande intensité ( $15 \text{ T}$ ) [62].

En France, J.-P. Petit réalise dans les années 1970-1980 de nombreuses recherches sur les effets et applications possibles de la MHD ; en particulier, en 1976, il étudie l'annihilation de la vague d'étrave et de la turbulence de sillage autour d'un profil cylindrique sous un champ de  $4 \text{ T}$  [63]. Depuis 1992, une collaboration entre la DGA et des laboratoires de l'université de Grenoble donne naissance à plusieurs thèses (dont celle-ci) [64-65] dans le but d'évaluer et de comparer les différents types de propulseurs MHD en définissant des critères de performance et les cahiers des charges pour ces propulseurs ; l'objectif final étant d'effectuer une veille technologique sur la propulsion MHD et d'identifier clairement les problèmes qui nécessiteront des études plus approfondies.

### 1.2.2 Principe

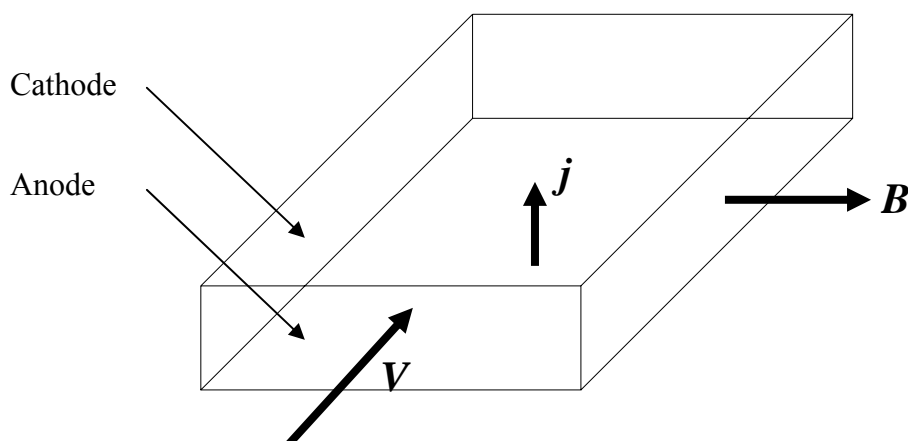


Figure 1.3 – Schéma d'un propulseur MHD idéal de section rectangulaire, à conduction interne

Il est illustré par la Figure 1.3. Il consiste à faire interagir une densité de courant  $\mathbf{j}$  avec un champ magnétique  $\mathbf{B}$  perpendiculairement l'un à l'autre pour créer une force volumique  $\mathbf{F} = \mathbf{j} \times \mathbf{B}$  dirigée perpendiculairement aux deux champs. Cette force appliquée à l'eau de

mer génère des écoulements qui, par réaction, permettent de propulser le navire comme le ferait une hélice. Parmi les possibilités envisagées pour générer le champ de force, seuls les systèmes à conduction paraissent viables. Ils consistent à générer le courant électrique à l'aide d'électrodes, par opposition aux systèmes à induction pour lesquels le courant est créé par un champ magnétique glissant, analogue à celui créé par un moteur linéaire asynchrone. La conductivité électrique de l'eau de mer étant faible (de l'ordre de  $5 \text{ S/m}$ ), les densités de courant sont forcément limitées. Elles le sont d'autant plus si l'on s'intéresse au rendement énergétique de la machine en réduisant les pertes par effet Joule, ce qui n'est pas le cas pour l'application considérée. Il est possible ici d'admettre des densités de courant de l'ordre de  $2000 \text{ A/m}^2$ . Pour compenser ces densités de courant modérées, le dispositif est basé sur l'utilisation de champs magnétiques très intenses (de  $5$  à  $10 \text{ teslas}$ ) dans de grands volumes magnétisés pour créer des forces significatives. Ces champs nécessitent la mise en œuvre de technologies utilisant des supraconducteurs.

Sur ces principes généraux, les deux solutions suivantes peuvent être envisagées. Les forces peuvent être générées dans des conduites (ou tuyères) intégrées au navire, on parle alors de propulsion interne. Elles peuvent être générées le long de la coque du navire par interaction d'une distribution multipolaire du courant et du champ magnétique, ce qui constitue une propulsion externe. L'efficacité de ce système est moindre, du fait des conditions mal maîtrisées en ce qui concerne les interactions du courant et du champ, par contre le système présente l'avantage de laisser inchangée la géométrie du navire.

La solution la plus prometteuse est donc le système à conduction interne, ceci pour plusieurs raisons. L'utilisation d'un champ magnétique permanent est très aisée avec des bobinages supraconducteurs [66]. Une fois l'énergie électromagnétique stockée dans le bobinage, les seules pertes sont les pertes cryogéniques, et l'électro-aimant peut être assimilé à un aimant permanent. L'induction et le courant sont relativement uniformes dans la zone propulsive, ce qui garantit de bonnes performances énergétiques. La signature électromagnétique d'un tel propulseur peut être très faible même sans écrantage. Il est possible d'écranter le propulseur afin que les fuites soient encore plus faibles. Au contraire, dans le cas d'un écoulement externe, le champ magnétique actif externe est aussi le champ de fuite, il ne peut donc pas être écranté ; il est cependant minimisé par l'utilisation d'un bobinage multipolaire. La signature acoustique est limitée car les forces ne sont pas pulsées. Une étude de J.S. Walker et al [67] prédit même une atténuation des ondes sonores générées à l'intérieur du propulseur grâce aux effets de bout électromagnétiques. Ces ondes sont en partie réfléchies sur la zone de variation de l'induction, en entrée et en sortie du propulseur.

### 1.2.3 Approche globale

Ce paragraphe a pour but de déterminer les performances globales d'un propulseur MHD à conduction interne. Il se base sur les travaux de thèses précédents réalisés au laboratoire sur ce sujet [64-65]. Les grandeurs à déterminer sont la poussée, la puissance effective nécessaire au propulseur pour faire avancer le navire et le rendement total du propulseur.

On applique un bilan de quantité de mouvement à un domaine s'étendant de loin en amont



du propulseur, où l'écoulement n'est pas perturbé, à la sortie du propulseur, en restant à l'intérieur du tube de courant contenant tout le débit du propulseur. Ce bilan global s'écrit :

$$\oint_S \rho \mathbf{V} (\mathbf{V} \cdot \mathbf{n}) dS = \iiint_V (\mathbf{j} \times \mathbf{B}) dV + \oint_S (p \mathbf{n} + \boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{n}) dS \quad (1.22)$$

Le premier terme représente le débit de quantité de mouvement à travers la surface du domaine ; seules les surfaces amont et aval sont concernées puisque les autres surfaces forment un tube de courant. Le deuxième terme représente les forces de Lorentz dans le volume du propulseur. Il peut être transformé en une intégrale de surface sur les bords extérieurs du domaine. Ceux-ci étant suffisamment loin des zones d'action du champ magnétique et des zones dans lesquelles il existe un courant électrique, le terme peut être considéré comme négligeable sur ces surfaces [68]. Le deuxième terme s'annule donc ; il peut être considéré comme une force interne responsable de la variation du débit de quantité de mouvement. Le troisième terme représente les forces surfaciques qui se décomposent en contraintes normale ( $p$ ) et tangentielle ( $\boldsymbol{\tau}$ ). Sur les parties fluides de la surface entourant le domaine, ces contraintes sont très faibles comparées aux contraintes appliquées aux parois solides du propulseur et seront négligées. L'intégrale des contraintes appliquées aux parois du propulseur et du navire comprises dans le domaine est égale à la poussée  $P$  exercée sur le navire. Le bilan axial de quantité de mouvement se ramène donc à :

$$P = \iint_{S_{aval}} \rho V_z^2 dS - \iint_{S_{amont}} \rho V_z^2 dS \quad (1.23)$$

où  $V_z$  est la vitesse axiale.

La conservation de la masse entre la surface amont et la surface aval permet de réécrire l'expression de la poussée comme suit :

$$P = \rho S_{aval} V_{aval}^2 - \rho S_{amont} V_{amont}^2 = \rho S_{amont} V_{amont} (V_{aval} - V_{amont}) \quad (1.24)$$

où  $V_{amont}$  et  $V_{aval}$  sont les vitesses axiales moyennes loin en amont du propulseur et juste à la sortie de celui-ci. La poussée est propulsive si  $V_{aval} > V_{amont}$ , ce qui correspond à la formation d'un jet en sortie du propulseur.

La conservation de l'énergie conduit à l'équation de Bernoulli intégrée sur toutes les lignes de courant qui forment le tube de courant de notre domaine. Les surfaces  $S_{amont}$  et  $S_{aval}$  étant à la pression ambiante, il vient :

$$\frac{1}{2} \rho V_{amont}^2 + \Delta p_{mhd} = \frac{1}{2} \rho V_{aval}^2 + \Delta p_{visqueux} \quad (1.25)$$

Cette formulation montre bien que le gradient de pression moteur  $\Delta p_{mhd}$  communique d'une part de l'énergie mécanique à l'écoulement, et compense d'autre part les pertes visqueuses ( $\Delta p_{visqueux}$ ). Ce terme est directement issu des forces électromagnétiques :

$$\Delta p_{mhd} = \left\| \int (\mathbf{j} \times \mathbf{B}) dz \right\| \quad (1.26)$$

Le calcul de cette expression nécessite de connaître la distribution de courant régie par la loi d'Ohm :

$$\mathbf{j} = \sigma(\mathbf{E} + \mathbf{V} \times \mathbf{B}) \quad (1.27)$$

dans laquelle les deux termes, champ électrique appliqué  $\mathbf{E}$  et champ électrique induit  $\mathbf{V} \times \mathbf{B}$ , sont du même ordre et s'opposent. Le facteur de charge  $K$ , qui est le rapport des deux termes, permet de les comparer :

$$K = \frac{\|\mathbf{E}\|}{\|\mathbf{V} \times \mathbf{B}\|} \quad (1.28)$$

Dans un cas idéalisé, la loi d'Ohm est facilement interprétable en considérant un écoulement en bloc de vitesse constante suivant l'axe du navire  $\mathbf{V} = V\mathbf{e}_z$ , et les champs électrique et magnétique uniformes suivant deux directions perpendiculaires  $\mathbf{E} = E\mathbf{e}_y$  et  $\mathbf{B} = B\mathbf{e}_x$ . Les expressions (1.27) et (1.28) peuvent alors s'écrire sous la forme :

$$\mathbf{j} = \sigma(E - VB) \quad \text{et} \quad E = KVB \quad \text{soit} \quad j = \sigma VB(K - 1) \quad (1.29)$$

La force électromagnétique volumique appliquée dans le domaine MHD,  $\mathbf{j} \times \mathbf{B}$ , se réduit à :

$$F_{mhd} = jB = \sigma VB^2(K - 1) \quad (1.30)$$

La puissance électromagnétique volumique dans l'écoulement est le produit scalaire  $\mathbf{E} \cdot \mathbf{j}$ , qui s'exprime d'après la loi d'Ohm :

$$P_{em} = E j = \frac{j^2}{\sigma} + jBV = P_{joule} + P_{mhd} \quad \text{avec} \quad P_{mhd} = F_{mhd}V \quad (1.31)$$

Le rendement électrique idéalisé, qui est le rapport de la puissance utile à la puissance totale fournie s'exprime donc par :

$$\eta_e = \frac{P_{mhd}}{P_{em}} = \frac{jBV}{Ej} = \frac{1}{K} \quad (1.32)$$

ce qui implique que le facteur de charge doit rester proche de 1 pour que le rendement électrique soit acceptable ; tout en restant supérieur à 1 pour obtenir véritablement une propulsion.

Le rendement total s'écrit comme le rapport de la puissance efficace sur la puissance totale. Il prend en compte les différentes pertes au sein du propulseur : frottement sur les parois internes du propulseur, pertes par effet Joule, pertes d'énergie dans le jet en sortie du propulseur et pertes électrochimiques en surfaces d'électrodes. La chute ohmique totale (dans le bain et aux électrodes) s'écrit :

$$\Delta\phi = KVBh + \delta\phi_a + \delta\phi_c \quad (1.33)$$

où  $h$  est la distance entre les électrodes,  $\delta\phi_a$  et  $\delta\phi_c$  les surtensions anodique et cathodique.

La puissance électrique totale est le produit du courant électrique par la chute ohmique ; la puissance efficace est le produit de la poussée du propulseur par la vitesse du navire :

$$P_{tot} = I \Delta\phi = j S_{\text{électrode}} \Delta\phi \quad \text{et} \quad P_{eff} = PV_{\text{amont}} \quad (1.34)$$

Le rendement total s'écrit donc comme le rapport de ces deux puissances :

$$\eta_{tot} = \frac{P_{eff}}{P_{tot}} = \frac{PV_{\text{amont}}}{I \Delta\phi} \quad (1.35)$$

L'optimisation du rendement passe par la diminution des pertes énoncées ci-dessus. La minimisation des pertes électriques est liée à la réduction de la résistance apparente de l'écoulement et donc à un entrefer d'électrodes le plus faible possible. La minimisation des pertes visqueuses est liée à la diminution de la surface mouillée à l'intérieur du propulseur et donc à une longueur de propulseur la plus faible possible dans le sens de l'écoulement. Les pertes magnétiques sont en fait des pertes cryostatiques pour maintenir les bobines supraconductrices à leur température de fonctionnement. La réduction de ces pertes est liée à la réduction de surface mouillée, comme pour les pertes visqueuses.

La résolution complète des équations régissant la propulsion nécessite la connaissance des propriétés de l'eau de mer pour obtenir des valeurs numériques de poussée, de puissances et de rendement. Les valeurs des propriétés utiles sont données dans le paragraphe suivant.

## **1.2.4 Propriétés physico-chimiques de l'eau de mer**

### **1.2.4.1 Composition de l'eau de mer**

#### **Salinité et loi de Dittmar**

L'eau de mer, constituée de plus de 95 % d'eau pure, contient de nombreux sels minéraux, des gaz dissous, des substances organiques et des particules solides en quantité variable [69]. La somme des masses de tous ces constituants contenus dans un kilogramme d'eau de mer est appelée salinité. Cette salinité peut varier de quelques  $g/kg$  dans les zones où les apports en eau douce sont importants (mer Noire, mer Baltique) à plus de 40  $g/kg$  dans les régions arides où l'évaporation l'emporte sur les précipitations (mer Rouge). La salinité moyenne des mers et océans est d'environ 35  $g/kg$ . Comme on le voit, la salinité est un nombre sans dimension, on l'exprime donc plutôt en ‰ qu'en  $g/kg$ .

Les constituants de l'eau de mer peuvent être divisés en deux catégories, les constituants majeurs et les constituants présents sous forme de traces. Etant donné que toutes les mers non intérieures sont reliées entre elles et que cet "océan mondial" est bien brassé (avec une période de l'ordre de 1000 ans), on peut penser que les constituants de l'eau de mer ont toujours la même teneur relative. Ceci se vérifie, et constitue la loi de Dittmar, pour les constituants majeurs qui sont présents en grande quantité dans l'eau de mer. En revanche, pour les constituants présents sous forme de traces, leur teneur dépend fortement de la présence du plancton marin, qui assimile ces éléments. La loi de Dittmar ne peut donc pas s'appliquer à ces constituants.

#### **Les constituants de l'eau de mer**

Pour les besoins de la propulsion MHD, nous ne nous intéresserons qu'aux constituants majeurs de l'eau de mer, qui représentent plus de 99,9 % des substances présentes. Voici juste quelques exemples d'éléments présents sous forme de traces : le lithium, le silicium, le rubidium, l'iode...

Le Tableau 1-1 donne la composition moyenne de l'eau de mer à 25°C, pour une salinité de 35 ‰ :

Constituant	Teneur (g/kg)
<i>NaCl</i>	27,213
<i>MgCl<sub>2</sub></i>	3,807
<i>MgSO<sub>4</sub></i>	1,658
<i>CaSO<sub>4</sub></i>	1,260
<i>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	0,863
<i>CaCO<sub>3</sub></i>	0,123
<i>MgBr<sub>2</sub></i>	0,076
Total	35,000

Tableau 1-1 Constituants majeurs de l'eau de mer pour T=25°C et S=35 ‰ [69]

On peut déduire de ces teneurs la concentration de chaque ion présent dans l'eau. Comme tous les composés ioniques sont loin de leur teneur de saturation, ils sont entièrement dissociés.

Ion	Symbole	Concentration (mol/m <sup>3</sup> )
Chlorure	<i>Cl<sup>-</sup></i>	558,37
Sodium	<i>Na<sup>+</sup></i>	476,52
Magnésium	<i>Mg<sup>2+</sup></i>	54,14
Sulfate	<i>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></i>	26,26
Calcium	<i>Ca<sup>2+</sup></i>	9,86
Potassium	<i>K<sup>+</sup></i>	9,47
Carbonates	<i>HCO<sub>3</sub><sup>3-</sup> / CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></i>	1,16
Brome	<i>Br<sup>-</sup></i>	0,85

Tableau 1-2 Concentrations des principaux constituants de l'eau de mer à T=25°C et S=35 ‰

Plus de 85 % des ions présents dans l'eau de mer sont des ions *Na<sup>+</sup>* et *Cl<sup>-</sup>*; il faudra donc déterminer si pour l'application qui nous intéresse, on pourra considérer l'eau de mer comme une solution binaire de *NaCl* ou s'il faudra modéliser cette eau plus en détail, d'un point de vue électrochimique et pour les réactions qui auront lieu aux électrodes.

Une fois que la composition de l'eau de mer est connue, il peut être déduit ses propriétés physico-chimiques.

### 1.2.4.2 Propriétés physiques

#### Équation d'état

La teneur relative des constituants principaux de l'eau de mer étant à peu près constante, sa composition peut être décrite à l'aide d'un unique paramètre, la salinité. Ainsi l'état thermodynamique de l'eau de mer à l'état liquide est fixé par trois paramètres indépendants (la variance du système est de 3). Il existe donc une relation, appelée équation d'état, reliant les quatre paramètres décrivant l'état du système : la température  $T$ , la pression  $P$ , la masse volumique  $\rho$  et la salinité  $S$ .

L'UNESCO a publié en 1981 "l'équation d'état internationale de l'eau de mer 1980" (EOS 80) qui comporte 11 polynômes faisant intervenir 41 coefficients numériques [70]. Elle donne  $\rho$  en fonction de  $T$ ,  $P$  et  $S$ .

#### Mobilités ioniques, diffusivités et conductivité

Sous champ magnétique, la mobilité ionique  $u_i$  prend un caractère tensoriel, comme il a été vu au paragraphe 1.1.1. Pour calculer l'effet du champ magnétique, il est nécessaire de connaître les énergies cinétiques intrinsèques  $W_i$  des ions ( $i$ ). Le tableau ci-dessous donne les valeurs de  $W_i$  pour quelques principaux composants de l'eau de mer [4] :

Ion	$Cl^-$	$Na^+$	$K^+$
$W_i$ (kJ/mol)	29,92	31,09	29,41

Tableau 1-3 Energie cinétique intrinsèque de quelques ions présents dans l'eau de mer, à  $T=25^\circ C$

La valeur de  $\Gamma_i$  se déduit de  $W_i$ , par l'équation (1.7), pour l'ion  $Cl^-$  :  $\Gamma_{Cl^-} = 4,58.10^3$ . Ce qui donne  $u_i^T \approx u_i$  et  $u_i^H \approx u_i \times 10^{-3}$ , avec un champ magnétique de 10 Tesla, à température ambiante. On peut donc considérer que pour les applications visées,  $u_i$  perd son caractère tensoriel, et donc  $D_i$  et  $\sigma$  aussi.

Les valeurs utiles pour les principaux ions sont données ci-dessous :

Ion	Mobilité ionique ( $m^2/V/s$ )	diffusivité ( $m^2/s$ ) (1.5)
$Cl^-$	$-7,90.10^{-8}$	$2,03.10^{-9}$
$Na^+$	$5,18.10^{-8}$	$1,33.10^{-9}$

Tableau 1-4 Mobilité ionique et diffusivité moléculaire des principaux ions de l'eau de mer, à  $T=25^\circ C$

ce qui correspond à une conductivité électrique moyenne, donnée par l'équation (1.6) :  $\sigma \approx 5,13 S/m$ . La conductivité dépend en fait beaucoup de la salinité de la mer en question et peut varier de  $0,83 S/m$  en mer Baltique à  $6,67 S/m$  en mer Rouge.

## Conclusion

Cette étude bibliographique concernant la magnétoélectrochimie et son application à la propulsion MHD permet de mettre en lumière plusieurs effets du champ magnétique et quelques points de repères par rapport à la technologie de propulsion.

Concernant la magnétoélectrochimie en général :

- Le champ magnétique affecte peu les propriétés physico-chimiques de l'électrolyte, ces effets ne modifient les propriétés que de quelques pourcents pour des champs magnétiques de l'ordre du Tesla, ce qui entre dans les marges d'erreurs acceptables des expériences et des simulations. Par conséquent, ces effets seront négligés par la suite et les propriétés prises comme références seront les propriétés hors champ magnétique.
- Le champ magnétique exerce une influence importante sur les phénomènes de transport convectif au sein de la solution ainsi qu'à l'interface électrode-solution. Il convient de noter qu'il existe une grande variété de relations entre le champ magnétique et les courants convectifs obtenus suivant les conditions expérimentales (géométrie, espèces électroactives, etc.). C'est principalement cet effet qui sera étudié dans les chapitres suivants.
- Le champ magnétique ne semble pas affecter directement la cinétique réactionnelle, mais les interprétations à ce sujet sont nombreuses et souvent contradictoires. Dans la suite, aucun effet direct du champ sur la cinétique réactionnelle ne sera pris en compte.

Concernant l'application de la magnétoélectrochimie à la propulsion MHD :

- Le système de propulsion MHD le plus prometteur semble être le système à conduction interne, il allie de bonnes performances énergétiques (comparées aux autres systèmes) à une furtivité maximale.
- La poussée responsable de la propulsion est due à la formation d'un jet en sortie du propulseur. Le meilleur rendement est obtenu pour un champ électrique appliqué proche mais supérieur au champ électrique induit, pour un entrefer d'électrodes le plus faible possible et pour une longueur de propulseur dans la direction de l'écoulement la plus faible possible.
- La teneur relative des différents constituants de l'eau de mer est constante et la concentration en ces composants peut être décrite par un paramètre unique – la salinité – qui est lié directement à la conductivité de l'eau, paramètre essentiel pour la propulsion.



# Chapitre 2

## Aspects expérimentaux

L'objectif des expériences menées lors de cette thèse est l'étude du comportement et des performances de cellules électrochimiques pour des applications de propulsion MHD. Une cellule constituant un modèle réduit de propulseur a été construite à une échelle permettant de l'utiliser avec les électro-aimants accessibles en milieu universitaire.

Le dispositif expérimental reprend le principe du système étudié par le Professeur Aogaki [15-16] (Figure 2.1). Le propulseur MHD prend la forme d'un canal dont les parois latérales sont les électrodes d'une cellule électrochimique à trois électrodes, l'électrode de référence se trouvant dans la solution hors du canal. Ce dispositif est une représentation de propulseur à conduction interne. Le champ magnétique est vertical, cette direction étant imposée par la disposition spatiale de l'électro-aimant. Les électrodes sont placées verticalement. Le courant électrique circulant dans la cellule est alors horizontal, perpendiculaire au champ magnétique, ce qui permet d'obtenir une force de propulsion maximale, dans la direction du canal. Par ailleurs le dispositif réalisé permet théoriquement la mesure de cette force, ce qui est le paramètre principal d'un système de propulsion.

L'expérience a été entièrement conçue au laboratoire. La réalisation des électrodes a été confiée à des spécialistes du domaine, le laboratoire DTI de Reims et l'Université Polytechnique de Tokyo. Les microélectrodes ont été implantées dans l'électrode de travail par le professeur Sobolik, de l'université de La Rochelle. Le reste de la cellule, le cylindre, le système de maintien et le système de transmission électrique ont été réalisés par les techniciens du laboratoire LEGI et du laboratoire de spectrométrie physique de Grenoble.

Ce chapitre présente tout d'abord le dispositif expérimental ainsi que les conditions d'expérimentations dans lesquelles il a été utilisé. Suivent les résultats expérimentaux obtenus, avec les deux types de solutions électrolytiques étudiées.



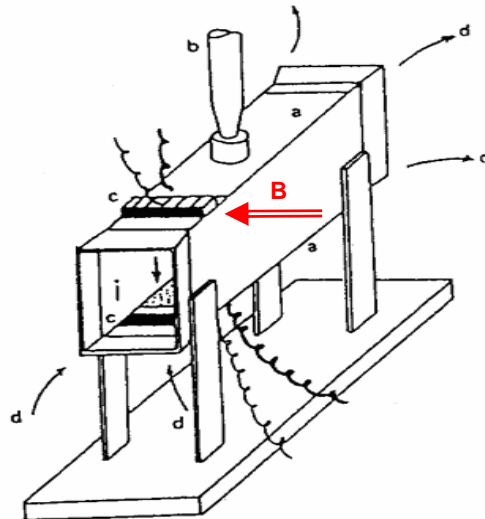
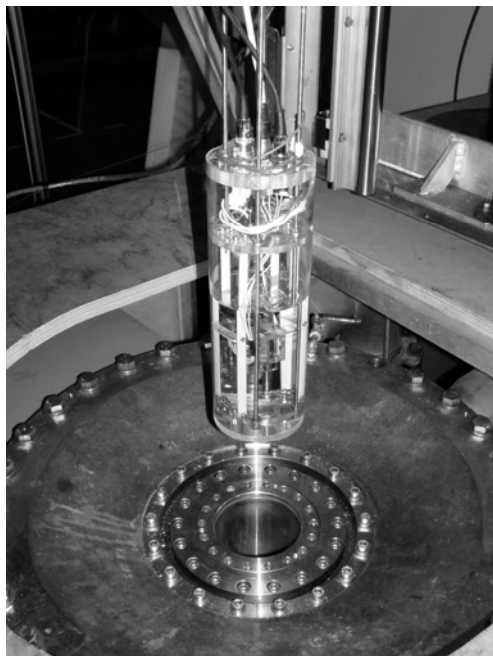


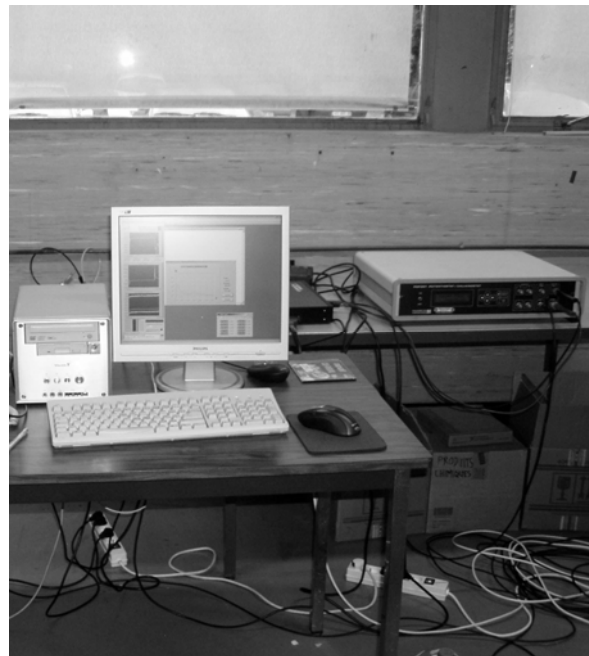
Figure 2.1 – Schéma du dispositif expérimental utilisé par R. Aogaki

## 2.1 Montage expérimental

Le dispositif expérimental est composé de la cellule proprement dite, qui sera plongée dans le champ magnétique, et du système d'acquisition et de traitement, qui est déporté assez loin de l'électro-aimant afin de minimiser les interférences magnétiques. Ces deux systèmes sont reliés par des câbles blindés, qui permettent de faire circuler le courant électrique souhaité dans la cellule et de mesurer les grandeurs qui nous intéressent.



a)



b)

Figure 2.2 – Photographies du système expérimental

a) la cellule au-dessus de l'électro-aimant b) le système d'acquisition et de traitement

La cellule est contenue dans un cylindre en plexiglas de 30 cm de hauteur et de 12 cm de diamètre. Ce diamètre est le maximum pouvant être introduit dans le trou de champ de

l'électro-aimant utilisé. Le volume du cylindre permet d'y introduire 2 L de solution électrolytique. Ceci assure que la composition moyenne de la solution ne change quasiment pas au cours d'une session d'expérimentation (4 heures en moyenne, pour une dizaine de paliers de champ et quatre électrolyses par palier). La cellule est maintenue en place par des barres rigides qui sont fixées au bouchon. Ce dernier constitue la charnière du dispositif ; en effet, il est fixé aux barres de maintien qui permettent de suspendre la cellule dans le trou de champ de l'électro-aimant et supporte également la cellule et le cylindre dans lequel se trouve la solution. Le bouchon inclut aussi toutes les interconnexions entre l'intérieur du cylindre et l'extérieur. Ceci permet d'éviter les incidents pouvant détériorer les fils électriques reliés à la cellule, puisqu'ils sont confinés à l'intérieur du cylindre, et de manipuler facilement le dispositif sans être gêné par les fils de connexion avec le système d'acquisition, le branchement de ces fils s'effectuant uniquement quand le dispositif est en place pour les expériences et prêt à fonctionner.

### 2.1.1 La cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée est une cellule à trois électrodes. L'anode et la cathode constituent les parois latérales d'un canal ; l'électrode de référence plonge dans le bain, mais à l'extérieur du canal, afin qu'elle ne constitue pas un obstacle à l'écoulement. Les parois inférieure et supérieure ainsi que les supports des électrodes sont en plexiglas, afin de pouvoir visualiser ce qui se passe à l'intérieur du canal. Les quatre parois du canal sont fixées entre elle à l'aide de boulons afin de pouvoir changer facilement la largeur du canal.

#### Les électrodes

Les électrodes permettent le passage du courant électrique au sein de la solution électrolytique. En modifiant leurs potentiels, par l'intermédiaire d'un circuit électrique extérieur, une réaction d'oxydation ou de réduction des espèces présentes en solution est favorisée. La plupart du temps, une certaine différence de potentiel est imposée entre les électrodes. L'une d'elles est alors à un potentiel supérieur à son potentiel d'équilibre ; au voisinage de cette électrode, appelée anode, a lieu une réaction d'oxydation. L'autre électrode prend un potentiel inférieur à son potentiel d'équilibre ; c'est la cathode, au voisinage de laquelle a lieu une réaction de réduction. Les électrodes utilisées étant de même nature – en platine<sup>2</sup> – et de mêmes dimensions, le dispositif est entièrement réversible quant au choix de l'anode et de la cathode.

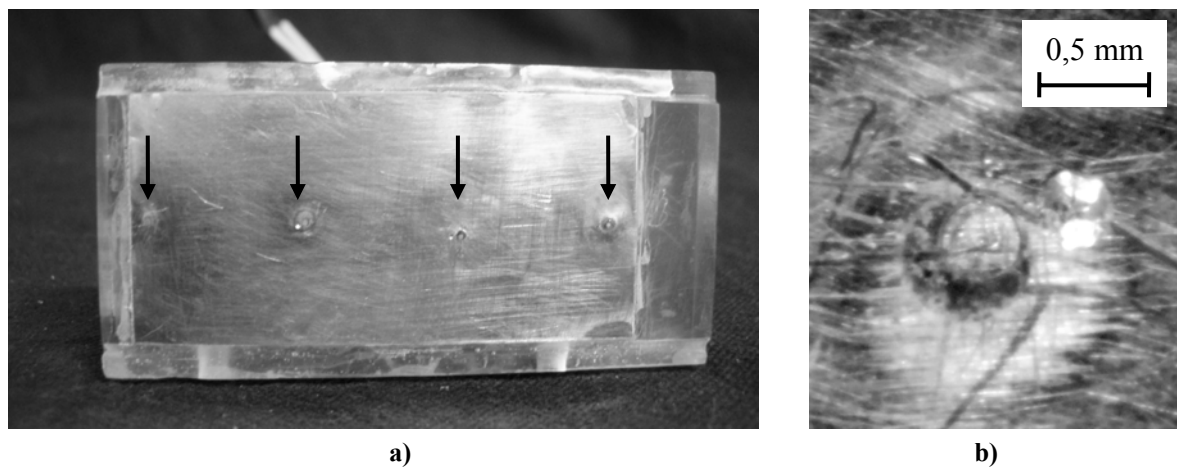
Les deux électrodes sont de forme rectangulaire et de dimensions  $5 \times 2,5 \text{ cm}$ , soit une surface de  $12,5 \text{ cm}^2$ . L'une des deux électrodes, appelée par la suite électrode de travail, comporte quatre microélectrodes réparties sur son axe, à 3, 18, 32 et 47 mm du bord de l'électrode (voir Figure 2.3). L'autre électrode ne comporte aucune microélectrode, elle

---

<sup>2</sup> Les premières électrodes utilisées étaient en cuivre, recouvertes d'or par dépôt électrochimique afin de les rendre inattaquables par les solutions utilisées (voir paragraphes 2.2.1 et 2.3.1). Cependant, un défaut d'uniformité dans la couche d'or a permis au cuivre de réagir avec la solution, et en particulier de se dissoudre en fonctionnement anodique. Ceci a eu pour effet un décollement de la couche d'or. Pour pallier cette situation, un nouveau jeu d'électrodes en platine massif, inattaquable, a été réalisé. Les électrodes ont été collées sur leur support en plexiglas, puis un fil d'amenée de courant a été soudé à travers le support.

sera appelée contre-électrode dans la suite. Les microélectrodes sont des fils de platines de  $0,5\text{ mm}$  de diamètre insérés dans l'électrode, mais isolés électriquement de celle-ci. Ceci permet d'imposer leurs potentiels indépendamment du potentiel de l'électrode qui les porte, ce qui est utile en particulier pour les mesures de gradient de vitesse pariétal.

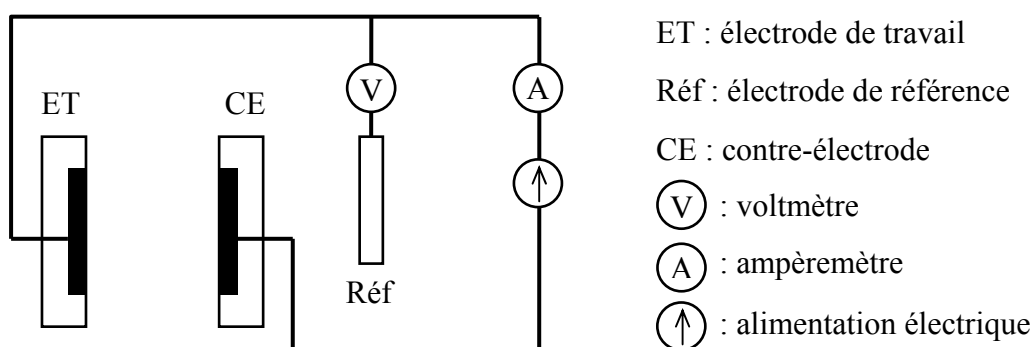
L'électrode de référence utilisée est une électrode  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  plongeant dans une solution de chlorure de potassium ( $\text{KCl}$ ) à  $3\text{ M}$ . Une membrane poreuse met en contact la référence avec la solution dans laquelle baigne la cellule. Dans le circuit extérieur, la référence est reliée à l'électrode de travail par un voltmètre à grande impédance, ce qui permet de ne faire circuler qu'un courant infime dans la référence, qui garde alors un potentiel constant. Ce potentiel est de  $+210,5\text{ mV}/\text{ENH}$  à  $20^\circ\text{C}$  pour l'électrode  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl } 3\text{ M}$ .



**Figure 2.3 – Photographies de l'électrode de travail**

a) vue globale avec indication de l'emplacement des microélectrodes b) gros plan sur une microélectrode

Les électrodes sont branchées suivant le schéma de la Figure 2.4 pour former une cellule à trois électrodes. Le courant fourni par l'alimentation et mesuré par l'ampèremètre passe entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Quasiment aucun courant ne passe par la référence et le voltmètre permet de mesurer la différence entre le potentiel de l'électrode de travail et le potentiel constant de la référence. Ce dispositif permet de contrôler le potentiel absolu de l'électrode de travail, le potentiel de la contre-électrode s'adaptant au point de fonctionnement souhaité par l'intermédiaire de l'alimentation.



**Figure 2.4 – Schéma électrique de la cellule à trois électrodes et notations**

L'alimentation électrique est réalisée soit par un potentiostat, soit par une alimentation stabilisée. Le potentiostat est commandé par un ordinateur et permet d'effectuer toutes sortes d'analyses polarographiques. Cependant, il est limité à un potentiel d'électrode de  $\pm 5 V$  et à un courant dans la cellule de  $1 A$ . L'alimentation stabilisée permet d'obtenir une différence de potentiel entre les électrodes jusqu'à  $\pm 42 V$  avec un courant de  $10 A$ . Elle est utile pour les expériences de propulsion à forte puissance.

### Le canal

La géométrie choisie pour la cellule électrochimique est un canal rectangulaire ouvert aux deux extrémités, dont les parois latérales sont les électrodes décrites ci-dessus et dont les parois inférieure et supérieure sont isolantes électriquement. Cette configuration a l'avantage d'être proche des propulseurs MHD à conduction qui pourraient être implantés dans un navire. Elle a aussi été choisie parce qu'elle a déjà été étudiée, expérimentalement par le Professeur R. Aogaki [15-16] et numériquement par G.B. Ngo Boum [23], ce qui donne un point de comparaison pour les résultats expérimentaux et numériques.

Les quatre faces du canal ont été construites séparément et de façon à pouvoir être assemblées et démontées facilement pour changer la distance entre les électrodes. Les éléments permettant trois largeurs de canal ont été construits : pour  $1$ ,  $12$  et  $25 mm$  (voir Figure 2.5). La plus petite et la plus grande largeur ont été étudiées dans les travaux précédents ; la largeur moyenne a été rajoutée pour permettre de nouvelles investigations. Le maintien rigide du canal après assemblage et le démontage facile sont assurés par quatre tiges filetées traversant les supports des électrodes et les parois inférieure et supérieure, avec à chaque extrémité un écrou serré. Le canal est rattaché au système de maintien par sa paroi supérieure, qui est fixée aussi par un système de tiges filetées et d'écrous.

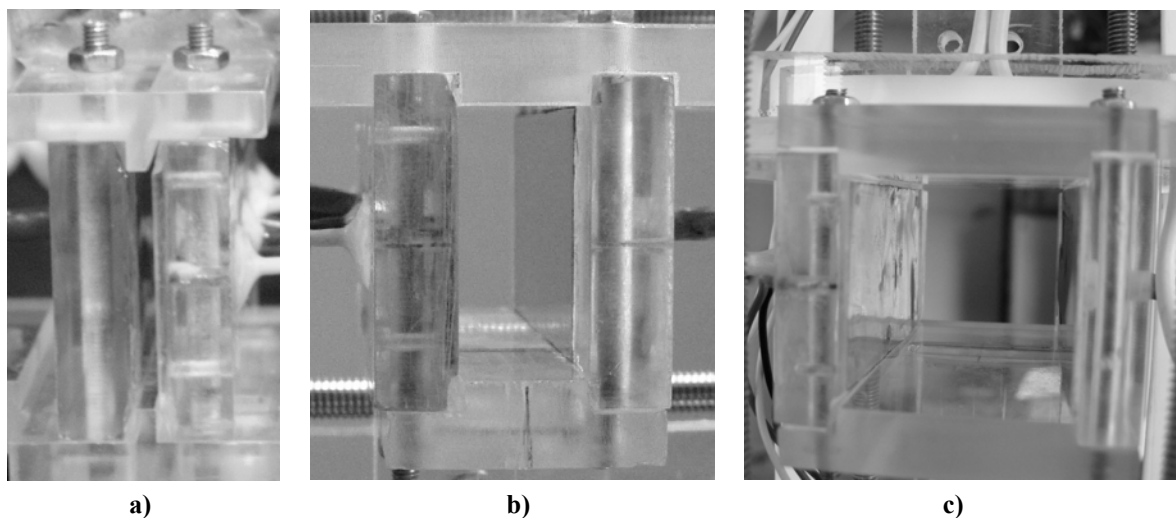


Figure 2.5 – Photographies du canal pour les trois largeurs construites a)  $1 mm$  b)  $12 mm$  c)  $25 mm$

Les extrémités des électrodes se trouvant à l'entrée et à la sortie du canal sont prolongées par des bords d'attaques isolants (voir Figure 2.3.a) pour permettre l'établissement du régime hydrodynamique avant d'arriver sur l'électrode. Les bords d'attaque ont une

longueur de  $9\text{ mm}$  d'un côté et de  $3\text{ mm}$  de l'autre. La géométrie de la cellule étant symétrique par rapport à son plan médian vertical, il est possible d'invertir les deux électrodes pour que le fluide entre du côté où le bord d'attaque est de  $9\text{ mm}$  ou de  $3\text{ mm}$ .

### Le système de maintien

Le maintien en place de la cellule par rapport au cylindre contenant l'électrolyte et par rapport à l'électro-aimant est assuré par plusieurs dispositifs (voir Figure 2.6).

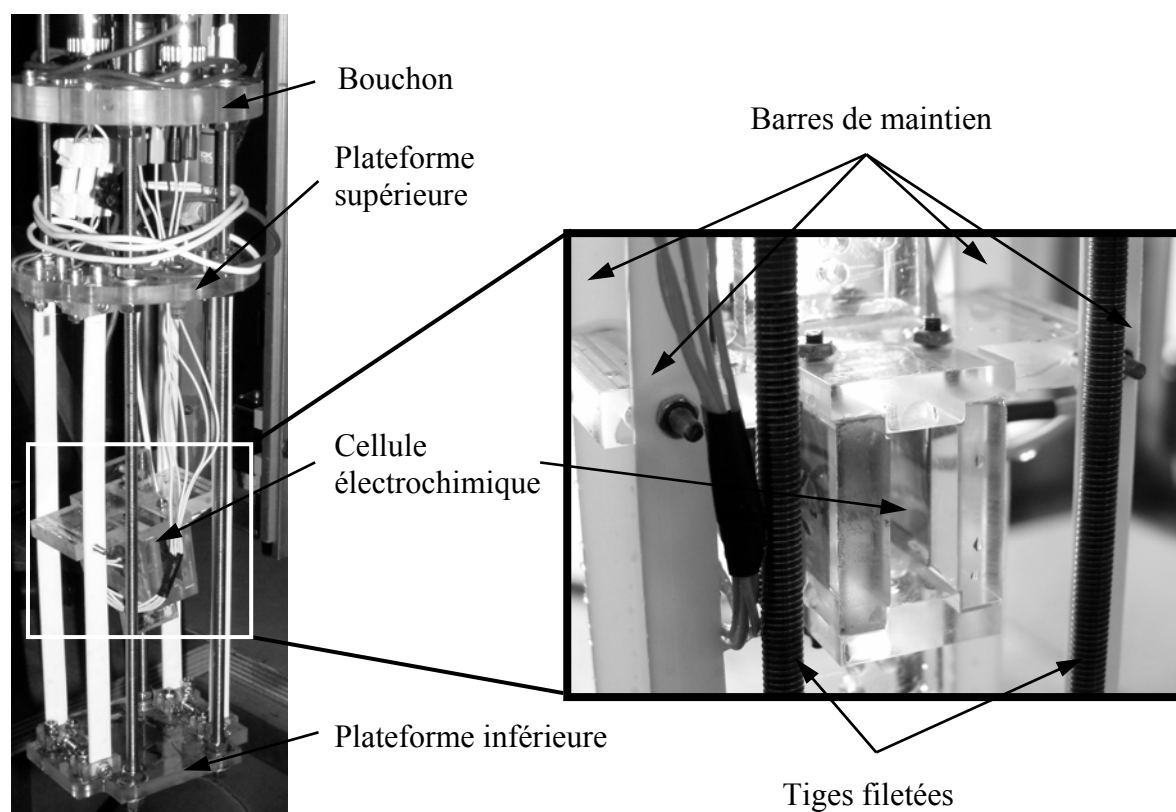


Figure 2.6 – Photographies du dispositif expérimental et indications du système de maintien

La cellule électrochimique est maintenue à la hauteur voulue dans le cylindre par quatre barres verticales attachées à la paroi supérieure du canal par un système de tiges filetées et d'écrous. Ces barres sont fixées de manière démontable à une plateforme inférieure et à une plateforme supérieure, pour faciliter l'accès à la cellule et son changement, en fonction des caractéristiques géométriques désirées pour l'expérience.

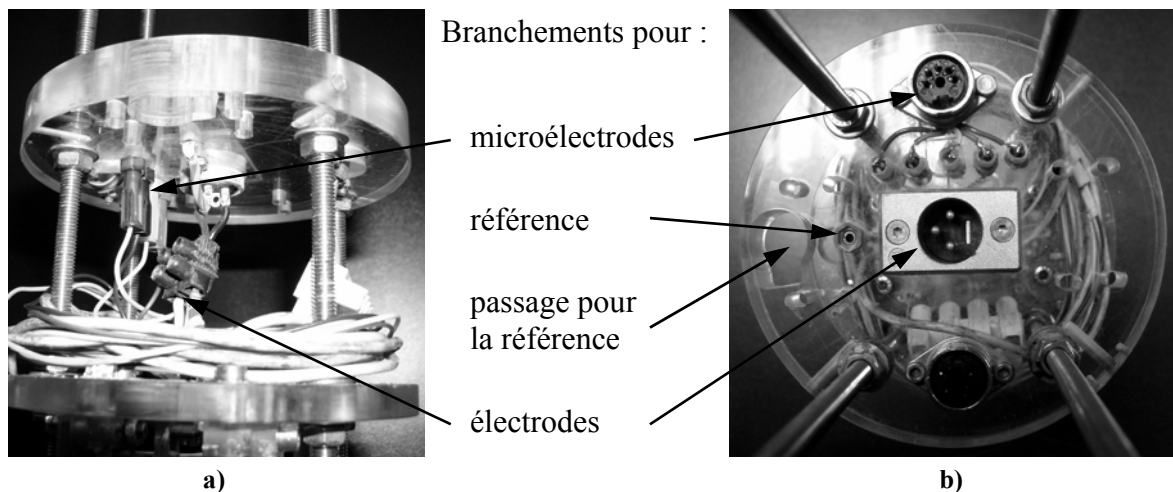
Les deux plateformes ainsi que le bouchon sont traversés par quatre tiges filetées et fixés à ceux-ci par des écrous. Cet assemblage permet de rigidifier l'ensemble afin que la cellule soit positionnée précisément par rapport à l'électro-aimant. Ceci permet aussi que l'ensemble du dispositif soit démontable pour faciliter sa mise en œuvre et sa maintenance. Les tiges filetées se prolongent d'un mètre au dessus du bouchon pour suspendre l'expérience à une table  $XY$  se trouvant au dessus de l'électro-aimant. Cette table permet de positionner précisément l'expérience au centre du trou de l'électro-aimant sans qu'elle ne

le touche, évitant ainsi que les vibrations dues aux pompes de refroidissement de l'électro-aimant ne perturbent les expériences.

Le bouchon permet d'isoler la solution de l'extérieur, et ainsi de ralentir l'oxydation d'espèces présentes en solution par l'oxygène de l'air. Il a aussi pour fonction de soutenir et maintenir le cylindre extérieur. Cette fonction est réalisée grâce à quatre vis fixées sur la tranche du bouchon dont les têtes passent dans des trous percés dans le cylindre.

### Le système de transmission électrique

Le bouchon a une autre fonction essentielle : il réalise l'interface électrique entre l'intérieur et l'extérieur de l'expérience. Les fils venant des électrodes et des microélectrodes sont branchés sur la face inférieure ; les fils partant vers le système d'amenée de courant et d'acquisition sont connectés sur la face supérieure (Figure 2.7). Les deux faces sont connectées entre elles par des fils traversant le bouchon.



**Figure 2.7 – Photographies de l'interface électrique entre l'intérieur et l'extérieur de l'expérience**  
a) vue de côté et branchements intérieurs b) vue de dessus et branchements extérieurs

Le branchement de l'électrode de référence est légèrement différent. En effet, pour éviter la pollution de la solution de l'électrode de référence par la solution électrolytique utilisée, il est nécessaire de ne pas laisser l'électrode de référence plonger dans la solution pendant des temps trop longs en particulier entre les sessions d'expérimentation. Cette électrode est donc démontable très facilement ; un trou permettant le passage de la référence a été réalisé dans le bouchon, ainsi la partie supérieure de la référence, incluant le fil de connexion, reste au dessus du bouchon, pour faciliter le démontage. Le branchement de l'électrode de référence s'effectue donc sur la face supérieure du bouchon.

La transmission électrique entre le dispositif expérimental et le système d'acquisition est réalisée par des câbles blindés ; un câble à trois brins pour les électrodes et un câble à cinq brins pour les microélectrodes. Ces câbles peuvent être facilement montés et démontés du dispositif expérimental et du système d'acquisition, afin de faciliter le maniement de l'expérience entre les sessions d'expérimentation.

### 2.1.2 Le champ magnétique

Le dispositif expérimental doit être plongé dans un champ magnétique pour que les forces de Lorentz se fassent sentir. Un dispositif générant un champ magnétique dans la zone entourant la cellule électrochimique est donc nécessaire ; un champ aussi homogène que possible facilitant la modélisation. Deux installations ont été utilisées pour cela : un solénoïde disponible au LEGI et générant un champ magnétique jusqu'à  $0,4 \text{ Tesla}$  ; un autre solénoïde se trouvant au LCMI, disponible sur demande deux fois par an et dont le champ magnétique atteint  $13 \text{ Tesla}$ .

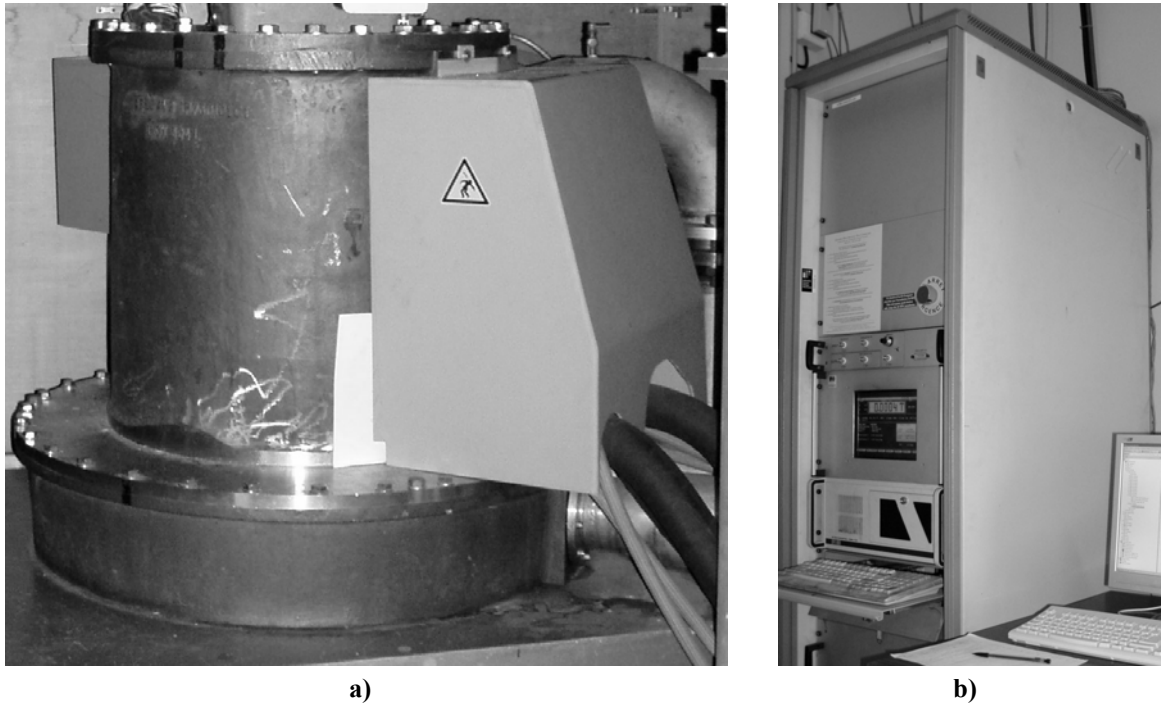
L'expérience a été conçue pour que ses dimensions lui permettent d'être introduite dans l'aimant M5 du LCMI. Le solénoïde du LEGI ayant des dimensions supérieures, l'expérience peut aussi être introduite dans ce dernier. Cette installation permet d'obtenir un champ magnétique bien homogène dans un très grand volume, englobant largement la cellule électrochimique. Cependant, l'intensité limitée du champ magnétique généré ( $0,4 \text{ T}$ ) ne permet pas une investigation des valeurs de champs nécessaires à une bonne propulsion MHD. Ce solénoïde n'a donc été utilisé que pour les premières expériences, les tests et les réglages en vue de l'utilisation ultérieure sur M5.

L'aimant utilisé pour la plupart des expériences est l'aimant M5 mis à disposition par le Laboratoire des Champs Magnétiques Intenses, laboratoire CNRS de Grenoble. L'utilisation de cette installation par les équipes de recherche européennes est soumise à l'acceptation par une commission du laboratoire qui se réunit deux fois par an et fixe les thèmes prioritaires des recherches à effectuer avec les sept électro-aimants mis à disposition. Ces aimants ont une puissance maximale de  $12 \text{ MW}$  (4 aimants) ou de  $24 \text{ MW}$  (3 aimants). L'intensité électrique maximale circulant dans les bobines est de  $31\,000 \text{ A}$ . Ce courant continu est fourni par des alimentations de puissance garantissant une stabilité de  $10 \text{ ppm}$ . Le refroidissement des aimants est assuré par une circulation d'eau déionisée en boucle fermée avec des débits atteignant  $1000 \text{ m}^3/\text{h}$  sur les sites  $24 \text{ MW}$ . Le débit de refroidissement est variable et s'adapte à la puissance électrique dissipée dans l'aimant. Le circuit fermé est refroidi par l'eau de la rivière voisine. Cette spécificité de l'installation permet de fonctionner aux valeurs maximales de champ magnétique sans limitation de durée.

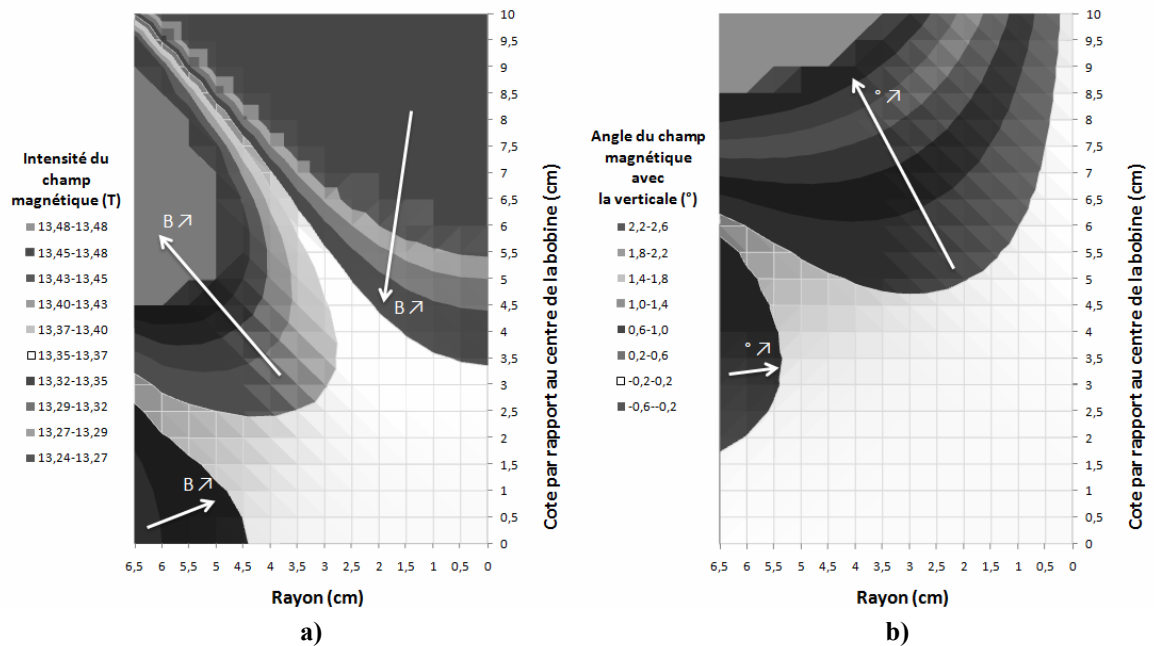
La direction du champ magnétique créé par les électro-aimants peut être inversée à la demande de l'utilisateur. En ce qui concerne les aimants dont l'axe est vertical, dont M5 (voir Figure 2.8.a), la polarité normale correspond à un champ magnétique dirigé vers le haut. Chaque aimant est associé à un pupitre de contrôle (voir Figure 2.8.b) permettant à l'utilisateur de commander l'intensité et la vitesse de variation du champ magnétique manuellement, par commande analogique ou par commande GPIB. Le pupitre de commande transmet les instructions de l'utilisateur aux alimentations de puissance et vérifie plusieurs fois par seconde la qualité de fonctionnement de l'aimant.

M5 est l'un des aimants les moins puissants du LCMI ( $12 \text{ MW}$ ), mais c'est celui qui correspond le mieux aux besoins des expérimentateurs en électrochimie grâce à son grand diamètre ( $130 \text{ mm}$ ) et à son champ très homogène. La cellule électrochimique placée au

centre de la bobine baigne entièrement dans un champ qui sera considéré comme uniforme (homogénéité relative de  $10^{-3}$  sur tout le volume de la cellule et verticalité respectée à  $\pm 0,2^\circ$ , voir Figure 2.9, données fournies par le LCMI, issues d'un calcul numérique)



**Figure 2.8 – Photographies de l'installation M5 mise à disposition par le LCMI**  
a) l'électro-aimant M5, d'axe vertical, avec les amenées de courant b) le pupitre de commande

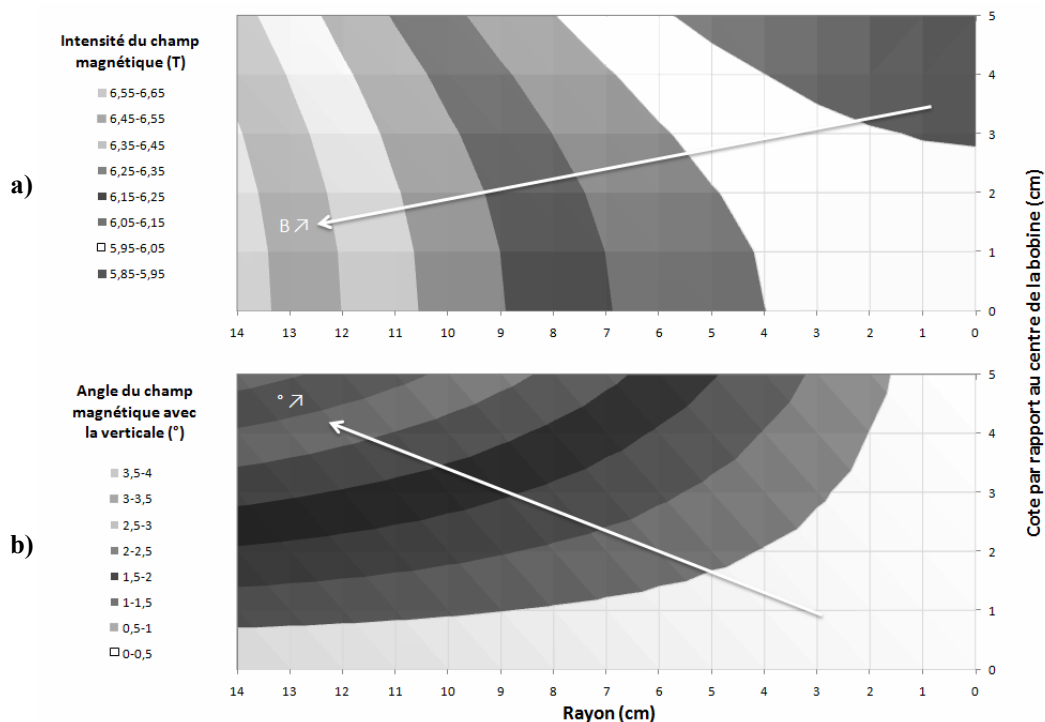


**Figure 2.9 – Carte de champ de M5**  
a) intensité du champ magnétique b) angle entre la direction du champ et l'axe de la bobine



Le champ magnétique maximum de  $13\text{ T}$  est atteint en environ  $5\text{ minutes}$  avec la vitesse de montée maximale ( $50\text{ mT/s}$ ) et nécessite un courant électrique dans la bobine de  $13\ 000\text{ A}$ .

En réalité, M5 est composé de deux bobines concentriques générant chacune un champ de  $6,5\text{ T}$ . Pour les mesures de vitesse dans la cellule par sonde à ultrasons (voir paragraphe 2.1.4), un système extérieur au cylindre contenant la solution vient s'ajouter. Il est donc nécessaire de retirer la bobine intérieure pour laisser place au dispositif expérimental. Le diamètre accessible est alors de  $284\text{ mm}$ . Les caractéristiques de la bobine extérieure seule sont indiquées à la Figure 2.10 pour un champ magnétique demandé de  $6\text{ T}$  (données fournies par le LCMI, issues d'un calcul numérique). L'homogénéité relative du champ magnétique est de  $10^{-2}$  sur tout le volume de la cellule et sa verticalité respectée à  $\pm 0,5^\circ$ . Dans ce cas également le champ magnétique généré par la bobine sera considéré comme uniforme.



**Figure 2.10 – Carte de champ de M5 en grand diamètre**

**a) intensité du champ magnétique    b) angle entre la direction du champ et l'axe de la bobine**

### 2.1.3 Le système d'acquisition

Les signaux de commande et les retours de l'expérience sont transportés par des câbles blindés d'une dizaine de mètres de long jusqu'au système d'acquisition et de traitement. Ce système est déporté le plus loin possible de l'électro-aimant pour éviter les perturbations magnétiques pouvant affecter les systèmes électroniques (Figure 2.11).

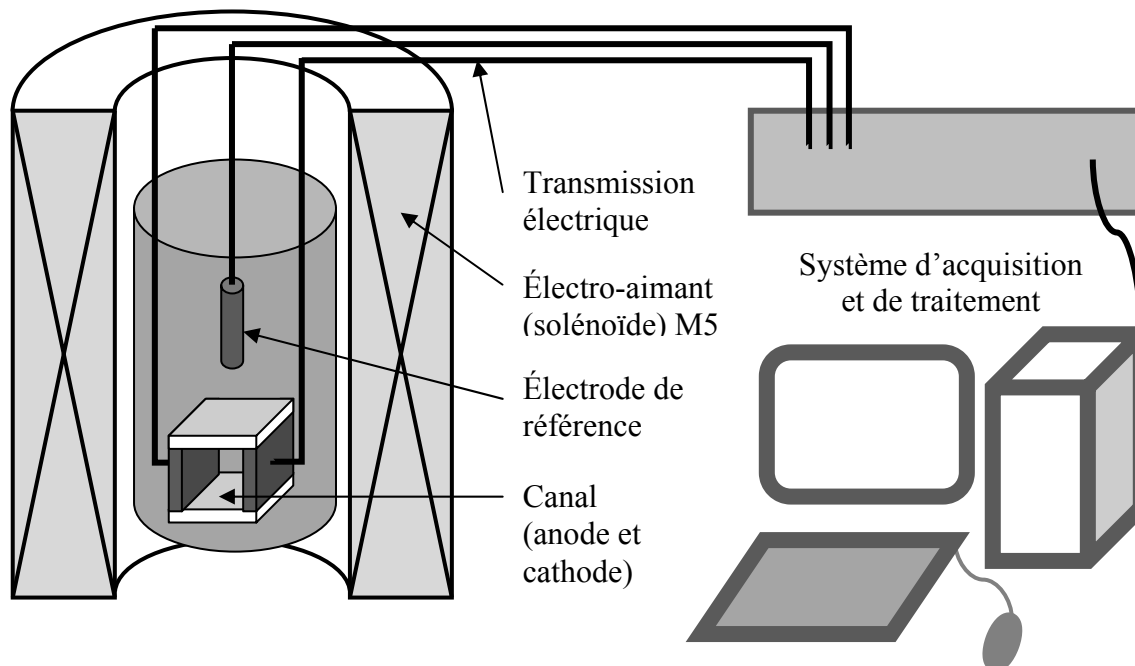


Figure 2.11 – Schéma du dispositif expérimental placé dans la bobine M5

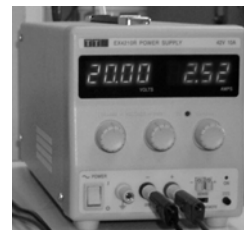
### La chaîne de commande

Les électrodes peuvent être commandées soit en courant, soit en tension par deux systèmes de commande différents : un potentiostat (Figure 2.12.a) ou une alimentation stabilisée (Figure 2.12.b). Le potentiostat peut être commandé par ordinateur pour réaliser différents types d'analyses polarographiques. Les analyses utilisées dans le cadre de cette thèse sont :

- la chronoampérométrie (le potentiel de l'électrode de travail est imposé par rapport à la référence et le courant passant entre les électrodes est enregistré) ;
- la courbe intensité-potentiel (une plage de potentiel est balayée à vitesse constante, le potentiel et le courant sont enregistrés en fonction du temps).



a)



b)

Figure 2.12 – Systèmes de commande des électrodes a) potentiostat b) alimentation stabilisée

Le potentiostat utilisé (modèle PGP 201 de Radiometer analytical) permet d'atteindre des potentiels pour l'électrode de travail de  $\pm 5 \text{ V}$  par rapport à l'électrode de référence, avec des courants circulants entre les électrodes jusqu'à  $1 \text{ A}$ . Il communique avec un ordinateur par l'intermédiaire d'un port série et du logiciel Voltmaster qui permet de commander le potentiostat pour réaliser toutes sortes de séquences d'analyses polarographiques et d'afficher les mesures et les résultats en temps réel.

Pour les simulations de propulseur MHD, ces caractéristiques n'étaient pas suffisantes, c'est pourquoi il a été utilisé dans ce cas une alimentation stabilisée (modèle EX4210R de Thurlby Thandar Instruments) pouvant fournir un courant allant jusqu'à  $10 \text{ A}$  et une tension entre les électrodes jusqu'à  $\pm 42 \text{ V}$ . Cette alimentation n'étant pas spécialisée pour l'électrochimie, l'électrode de référence n'a pas pu être utilisée avec et seule la différence de potentiel entre les électrodes pouvait être contrôlée.

### La chaîne d'acquisition

Bien que le potentiostat et l'alimentation stabilisée puissent servir pour l'acquisition des résultats – le potentiostat directement par l'ordinateur, et l'alimentation manuellement par l'intermédiaire de ses afficheurs – l'utilisation d'un système d'acquisition supplémentaire a été nécessaire pour acquérir les autres grandeurs mesurables de l'expérience, en particulier les courants circulant dans les microélectrodes.

Le système d'acquisition choisi a été construit par la société National Instruments (NI) et comprend un boîtier de conditionnement des signaux, une carte d'acquisition pour la transmission des signaux conditionnés à l'ordinateur et le logiciel LabView développé par NI, permettant de traiter ces signaux grâce à un grand nombre de fonctions implantées par le constructeur ou développées par l'utilisateur. Le boîtier de conditionnement est le modèle SC-2345 de chez NI ; ses deux façades sont personnalisables (voir Figure 2.13). Il peut contenir jusqu'à 16 modules spécifiques aux grandeurs analogiques à acquérir, 8 d'acquisition et 8 de traitement du signal, et peut de plus contenir deux modules de commande. Ces modules (voltmètre, ampèremètre ou source de tension) ont été branchés selon le schéma de la Figure 2.14

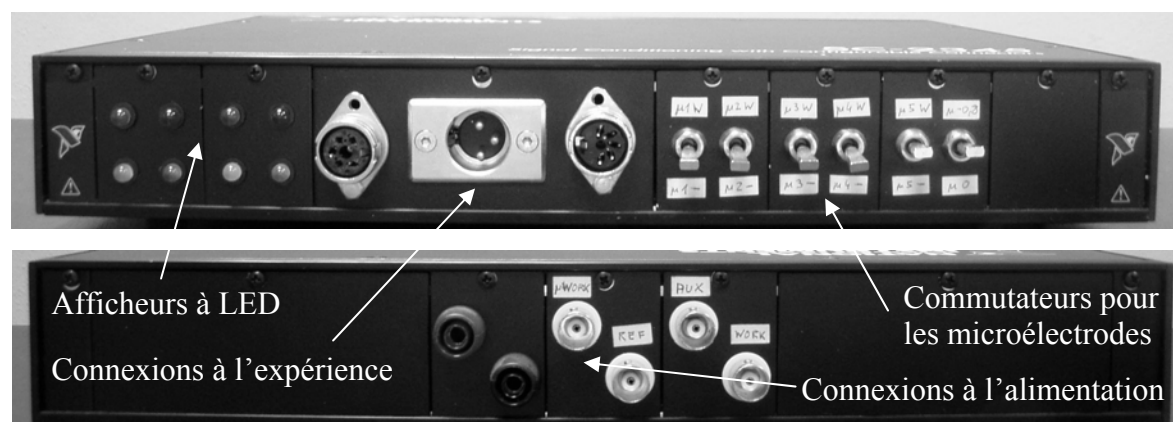


Figure 2.13 – Façades avant et arrière du boîtier de conditionnement du signal

Le potentiostat ou l'alimentation stabilisée alimente directement les deux électrodes principales en passant à travers le système d'acquisition. L'ampèremètre 0 permet de mesurer directement le courant qui passe entre les électrodes. Comme ce courant peut atteindre plusieurs ampères, ce qui est supérieur au courant admissible par les modules proposés par NI, il a juste été mis en série une résistance calibrée de  $0,03 \Omega$  dont la tension aux bornes est mesurée par un module voltmètre. Cette tension est ensuite convertie en courant par le logiciel LabView. Les deux voltmètres 1 et 2 permettent respectivement de mesurer le potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence et la différence de potentiel entre l'électrode de travail et la contre-électrode, la différence entre les deux mesures donnant le potentiel de la contre-électrode.

Les microélectrodes sont chacune reliées à un microampèremètre, ce qui permet de mesurer indépendamment le courant passant dans chacune d'elles. Les microampèremètres 1 à 4 sont ensuite reliés tous ensemble à un commutateur qui permet : soit de connecter directement les microélectrodes à l'électrode de travail pour leur imposer son potentiel, et ainsi mesurer les courants locaux ; soit de les connecter à l'électrode de travail par l'intermédiaire de la source de tension S pour placer les microélectrodes à un potentiel différent de celui de l'électrode de travail, afin de mesurer les frottements pariétaux.

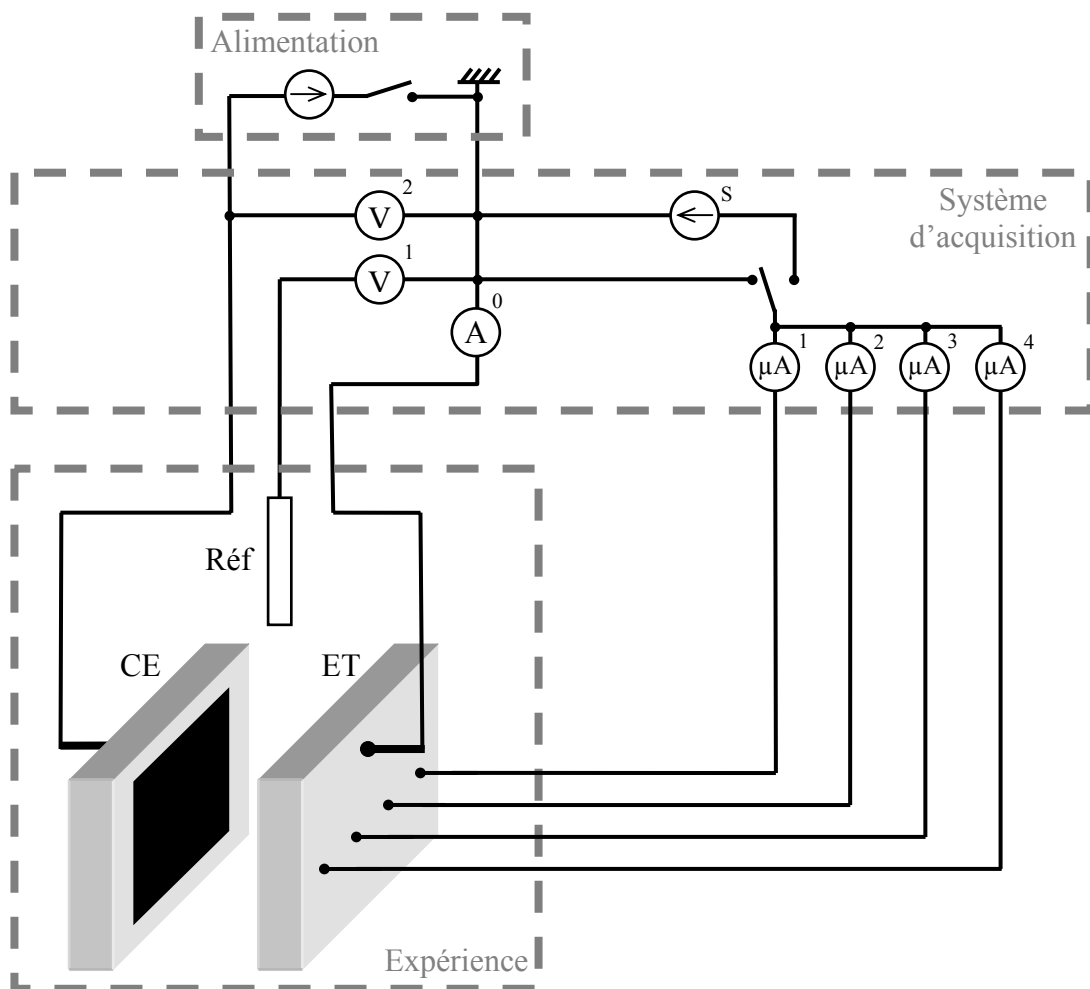


Figure 2.14 – Schéma électrique du système d'acquisition

Par l'intermédiaire du système d'acquisition et du logiciel LabView, il a été possible d'enregistrer et d'afficher en temps réel les mesures de toutes ces grandeurs en même temps (potentiels des électrodes, courant total et courant dans chaque microélectrode) avec une résolution temporelle de 20 à 100 Hz.

### 2.1.4 Le vélocimètre à ultrasons à effet Doppler

En plus des mesures électrochimiques, des mesures de vitesses au sein de la solution ont pu être effectuées grâce à un vélocimètre à ultrasons à effet Doppler. Le modèle de vélocimètre utilisé est le DOP 1000 construit par la société Signal Processing S.A. (voir Figure 2.15.a), connecté à une sonde modèle TR0405RS (voir Figure 2.15.b), émettant un faisceau d'ultrasons modulés à une fréquence  $f_e = 4 \text{ MHz}$ . Le faisceau émis est légèrement divergent et forme un cône de demi-angle au sommet  $2,3^\circ$ . Ce vélocimètre fonctionne de façon autonome en enregistrant les résultats directement sur des disquettes, en vue d'une visualisation ultérieure ou d'un transfert sur ordinateur pour un traitement des résultats avec le logiciel WDOP.

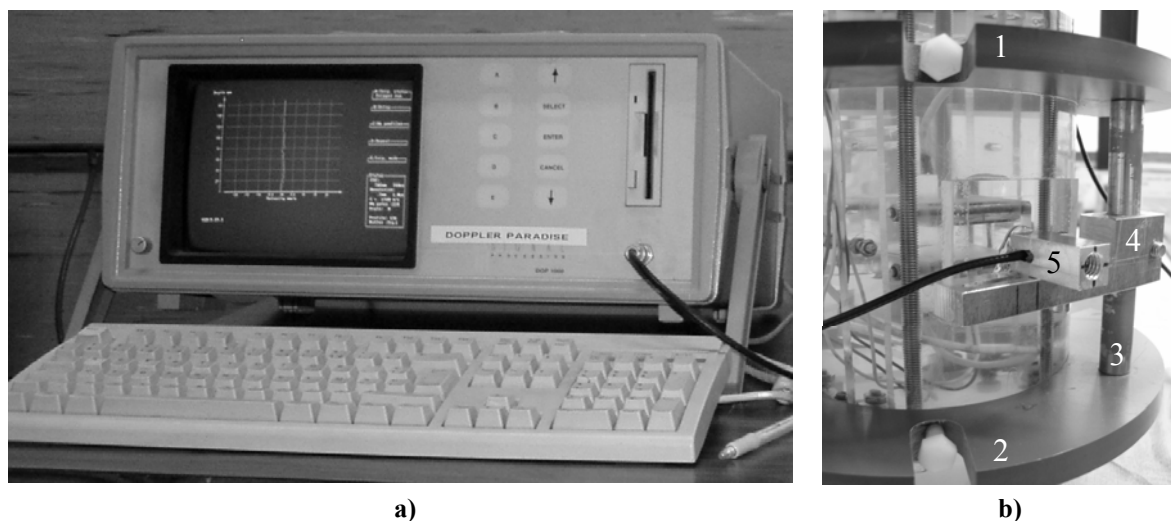


Figure 2.15 – Vélocimètre à ultrasons a) corps du vélocimètre b) sonde sur son support

#### Disposition de la sonde

La sonde ne pouvant être introduite directement dans la solution, pour des raisons de fragilité, elle a dû être placée à l'extérieur du cylindre et plaquée sur celui-ci afin d'obtenir un bon contact sonique. Suite à l'utilisation de ce système par A. Kharicha lors de sa thèse [71], et aux problèmes de reproductibilité des mesures dus à un défaut de précision dans le placement et le maintien de la sonde, il a été construit un système de fixation spécialement adapté à la sonde (voir Figure 2.15.b) pour assurer un maintien et un placement optimaux. Une fenêtre a été découpée dans le cylindre, à la hauteur du canal, et comblée par une plaque plane de plexiglas afin de faciliter le placement de la sonde et de supprimer les ondes réfractées si la surface avait été arrondie.

Le support de la sonde dépasse de  $50\text{ mm}$  autour du cylindre. Il est donc impossible d'introduire l'expérience munie de ce système dans l'aimant M5 du LCMI. Cependant, l'aimant M5 étant composé de deux bobines concentriques (voir paragraphe 2.1.2), en enlevant la bobine centrale, le trou de champ passe à un diamètre de  $284\text{ mm}$ , ce qui permet d'y introduire le dispositif expérimental complet. Avec la seule bobine extérieure, le champ magnétique maximum atteignable est alors de  $6,5\text{ T}$ .

Le support de la sonde est composé de deux couronnes circulaires parallèles en PVC (1, 2 – les numéros correspondent à la Figure 2.15.b), fixées entre elles par trois barres de maintien cylindriques en acier non magnétique (3). Les deux couronnes viennent se placer autour du cylindre, au dessus et en dessous du niveau du canal, et sont maintenues solidaires au cylindre par l'intermédiaire de vis en nylon qui sont vissées dans les couronnes et viennent appuyer sur l'extérieur du cylindre. Le bras porte-sonde (4) est disposé sur l'une des barres de maintien. La hauteur et l'orientation du bras sont réglables afin de pouvoir le plaquer sur la fenêtre à la hauteur souhaitée pour les mesures. Le bras est ensuite serré sur la barre de maintien pour s'assurer qu'il ne bougera pas pendant toute la session d'expérimentation. Le porte-sonde (5) peut coulisser sur le bras pour effectuer le placement horizontal de la sonde ; il est ensuite maintenu au bras par une vis de serrage.

La sonde vient se loger dans le porte-sonde ; une rainure sur un des côtés permettant au câble de liaison de passer. La surface active de la sonde est enduite de gel pour échographie afin d'assurer un bon contact sonique avec la fenêtre en plexiglas. Une fois la sonde placée à l'endroit souhaité, elle est plaquée contre la fenêtre grâce à un ressort dont la pression sur la sonde est réglable par l'intermédiaire d'une vis. L'ensemble de ce support permet d'assurer un maintien complet de la sonde, ce qui a permis une bonne reproductibilité des mesures.

### Principe de la mesure de vitesse

Le terme « vélocimétrie à ultrasons à effet Doppler » suppose que la vitesse est mesurée en trouvant la fréquence Doppler dans le signal reçu, comme c'est le cas en Vélocimétrie Laser Doppler. En fait, en vélocimétrie Doppler à ultrasons pulsés, ce n'est pas le cas. Les vitesses sont obtenues à partir des différences de positions entre les impulsions, et l'effet Doppler joue un rôle mineur.

La sonde à ultrasons est composée d'un émetteur-récepteur piézo-électrique qui envoie des impulsions d'ultrasons – de vitesse  $c$  dans le milieu de propagation – à intervalles réguliers  $T_{PRF}$  (PRF signifie pulse repetition frequency – fréquence de répétition des impulsions). Les ondes ultrasonores sont réfléchies par les impuretés présentes en solution. Ces impuretés doivent avoir une masse volumique proche de celle de l'électrolyte pour qu'elles soient transportées à la même vitesse que la solution et soient donc des marqueurs de cette vitesse ; elles doivent aussi avoir une impédance acoustique différente de celle du milieu dans lequel elles sont pour que les ondes soient réfléchies. Ce sont des molécules d'amidon qui ont été ajoutées comme impuretés dans les solutions utilisées ici ; une pincée de poudre d'amidon permet d'ensemencer suffisamment les 2 L de solution électrolytique.

L'émission de l'impulsion est suivie d'une période de réception, jusqu'à l'impulsion suivante. La distance par rapport à la sonde (profondeur) du volume dont la vitesse est en train d'être mesurée (volume qui augmente avec la profondeur, puisque le faisceau est légèrement divergent) se déduit ainsi du temps d'aller-retour  $T_{ar}$  de l'onde :

$$p = \frac{c \cdot T_{ar}}{2} \quad (2.1)$$

La distance maximale à laquelle il est possible de mesurer une vitesse est donc limitée par la période entre deux impulsions  $T_{PRF}$ , ce qui donne :

$$p_{max} = \frac{c \cdot T_{PRF}}{2} \quad (2.2)$$

Pour une profondeur définie, la mesure de vitesse est basée sur l'estimation du déphasage moyen des échos successifs provenant de cette profondeur (voir Figure 2.16). La sonde ne mesure donc que la projection de la vitesse  $V$  suivant la direction  $e_x$  du faisceau d'ultrasons :  $V_x = \pm V \cdot \cos\theta$ . Le signe de  $V_x$  est pris positif si la particule s'éloigne de la sonde.

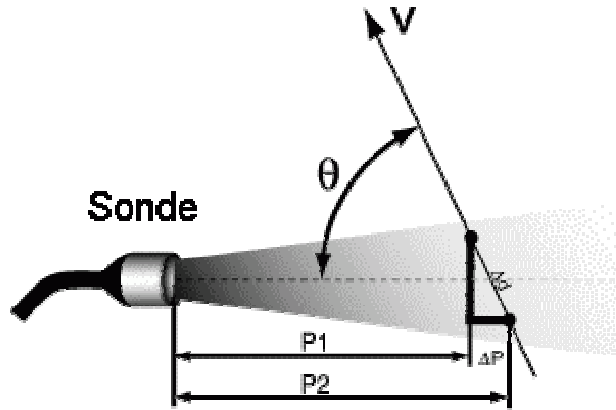


Figure 2.16 – Schéma de fonctionnement de la sonde à ultrasons

La vitesse de la particule est mesurée en calculant la variation de profondeur entre deux émissions successives, décalées d'une durée  $T_{PRF}$ , par :

$$p_2 - p_1 = T_{PRF} V_x = \frac{c}{2} (T_{ar2} - T_{ar1}) \quad \text{d'après (2.1)} \quad (2.3)$$

L'intervalle  $(T_{ar2} - T_{ar1})$  est toujours très court, la plupart du temps inférieur à la milliseconde. Il est intéressant de remplacer cet intervalle de temps par le déphasage entre les échos reçus :

$$\varphi = 2\pi f_e (T_{ar2} - T_{ar1}) \quad (2.4)$$

La vitesse se déduit alors par :

$$V_x = \frac{c \varphi}{4\pi f_e T_{PRF}} \quad (2.5)$$

Il est possible d'introduire la fréquence  $f_D$  équivalente à une fréquence Doppler, vérifiant :

$$\varphi = 2\pi f_D T_{PRF} \quad (2.6)$$

ce qui permet de se ramener à l'équation de Doppler [72] :

$$V_x = \frac{c f_D}{2 f_e} \quad (2.7)$$

Cependant, il convient de noter que les phénomènes mis en jeu ne relèvent pas de l'effet Doppler. En supposant que les particules rencontrées par le faisceau d'ultrasons aient une distribution aléatoire, les échos issus de chaque particule combinés ensemble de façon aléatoire engendrent un signal reçu aléatoire. Heureusement, les différentes émissions sont fortement corrélées, et c'est cette forte corrélation qui est mise en avant lors du traitement numérique effectué par le vélocimètre pour extraire les informations telles que la vitesse.

L'algorithme utilisé est basé sur la nature statistique aléatoire de chaque écho. On suppose que les propriétés statistiques de tous les échos collectés et utilisés pour le calcul du déphasage moyen sont stationnaires. Ceci permet de transformer une moyenne temporelle en une moyenne spatiale et de considérer tous les processus comme stationnaires. Comme la transformée de Fourier inverse de la fonction de densité de probabilité d'un processus stationnaire est égale à la fonction d'auto-corrélation, l'algorithme calcule l'auto-corrélation des échos reçus. La fréquence Doppler  $f_D$  est alors calculée et finalement la vitesse est extraite de l'équation de Doppler (2.7).

Le principal avantage du système Doppler à ultrasons pulsés est sa capacité à offrir une information spatiale associée aux valeurs de vitesses. Malheureusement, comme les mesures ne sont pas effectuées continuellement, mais avec une période  $T_{PRF}$ , cette technique est limitée par le théorème de Nyquist. Ceci impose l'existence d'une vitesse maximale mesurable, dépendant de  $T_{PRF}$ , pour laquelle la fréquence Doppler dépasse la fréquence de Nyquist, correspondant à la moitié de la fréquence d'échantillonnage  $f_{PRF} = 1/T_{PRF}$  :

$$V_{x\max} = \frac{c}{4T_{PRF}f_e} \quad (2.8)$$

Les équations (2.2) et (2.8) permettent de voir qu'en augmentant le temps entre les impulsions ( $T_{PRF}$ ) la profondeur maximale atteignable augmente, mais la vitesse maximale mesurable diminue. La vitesse maximum et la profondeur maximum sont liées par la relation suivante :

$$p_{\max} \cdot V_{x\max} = \frac{c^2}{8f_e} \quad (2.9)$$

Dans le cas présent, la profondeur maximale souhaitée correspond au diamètre du cylindre contenant la solution, soit 130 mm, ce qui correspond, pour une fréquence d'émission de 4 MHz et une vitesse du son dans l'électrolyte de 1500 m/s, à une vitesse maximale mesurable de 540 mm/s, valeur tout à fait suffisante pour les cas envisagés.



## Utilisation de la sonde sous champ magnétique

La sonde a été testée pour les mêmes cas sans et avec champ magnétique. Les résultats concordants laissent penser qu'un champ magnétique constant, même intense (jusqu'à  $6,5\text{ T}$ ), n'entraîne pas de perturbation notable sur les composants de la sonde. De plus, il a été fait très attention à ne pas varier le champ magnétique trop rapidement lors des montées et des descentes de champ pour arriver aux valeurs souhaitées afin de ne pas détériorer les composants électroniques de la sonde.

### 2.1.5 Le protocole expérimental

Le but des expériences était de déterminer l'influence de l'intensité d'un champ magnétique parallèle aux électrodes sur les vitesses et le courant limite de diffusion dans le canal décrit ci-dessus. Ces expériences ont été menées pour plusieurs configurations, dont les paramètres sont la largeur du canal et la composition de l'électrolyte.

Pour chaque ensemble de paramètres, la détermination de l'influence du champ magnétique sur le courant limite a été réalisée par une série de courbes chronoampérométriques pour un ensemble de valeurs de champ magnétique allant de  $0$  à  $13\text{ T}$  (ou de  $0$  à  $6,5\text{ T}$  si des mesures de vitesses étaient effectuées en même temps). Une courbe chronoampérométrique consiste à fixer le potentiel de l'électrode de travail à une valeur donnée par rapport à la référence et à enregistrer l'évolution du courant électrique passant entre les électrodes. La valeur du potentiel, identique pour chaque palier de champ magnétique, a été choisie de façon à atteindre le plateau de diffusion, et donc à se trouver en courant limite, pour toutes les valeurs de champ de  $0$  à  $13\text{ T}$ . Pour trouver les valeurs de potentiels pour lesquelles le plateau de diffusion était atteint, il a été réalisé des courbes intensité-potentiel sous différents champs.

#### Les courbes intensité-potentiel

La Figure 2.17 montre un exemple d'ensemble de courbes intensité-potentiel tracées pour une configuration unique, pour différentes valeurs de champ magnétique et pour une vitesse de balayage de  $200\text{ mV/min}$ . Sur ces courbes, sont visibles les paliers de diffusion cathodique (à gauche, pour des potentiels inférieurs au potentiel d'équilibre) et anodique (à droite, pour des potentiels supérieurs au potentiel d'équilibre). Il est aussi visible que le courant limite de diffusion augmente avec le champ magnétique, comme l'ont remarqué de nombreux auteurs (voir Chapitre 1). La loi précise de l'augmentation du courant limite avec le champ sera établie plus loin dans ce chapitre d'après les résultats obtenus.

La Figure 2.17 montre aussi que pour des potentiels proches du potentiel d'équilibre, le courant circulant dans la cellule est proportionnel à la surtension appliquée à l'électrode de travail. Ensuite, plus le potentiel de l'électrode de travail s'éloigne du potentiel d'équilibre, plus la courbe s'infléchit pour atteindre un palier – le palier de diffusion – pour lequel le courant reste quasiment constant quand le potentiel de l'électrode augmente ou diminue. Ce palier apparaît car la vitesse de consommation de l'espèce électroactive (proportionnelle au courant) devient trop grande par rapport à la capacité de

l'hydrodynamique de la solution à remplacer ces espèces consommées. Quand le palier de diffusion est atteint, les ions arrivant à l'électrode sont immédiatement consommés, ce qui entraîne une concentration nulle au niveau de l'électrode. La vitesse de réaction (et donc le courant électrique) est alors limitée par la vitesse de transport des ions vers l'électrode, contrôlée par l'hydrodynamique dans le canal.

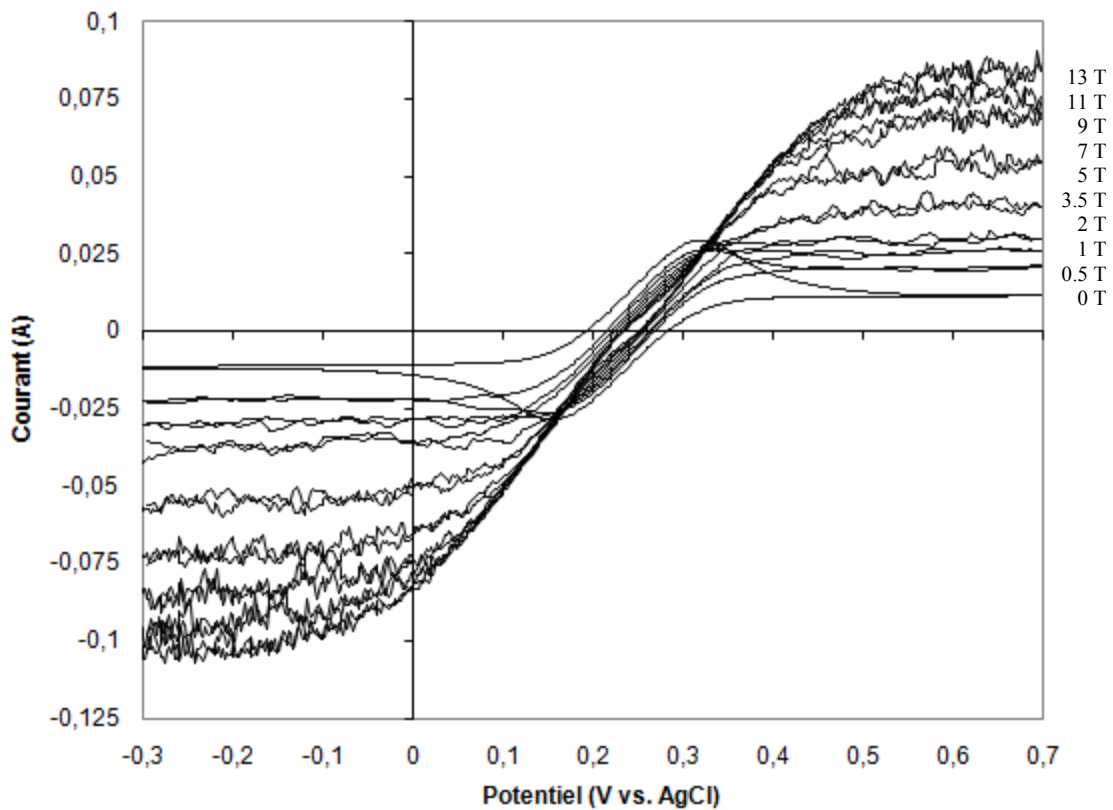


Figure 2.17 – Courbes intensité-potential pour une solution de ferri/ferrocyanure équimolaire à 50 mM avec un électrolyte support de  $K_2SO_4$  à 0,5 M pour des électrodes distantes de 25 mm

Plus le champ magnétique augmente, plus son effet convectif sur la solution se fait sentir, améliorant le mélange et diminuant l'épaisseur des couches de diffusion. Par conséquent, plus le champ est intense, plus la vitesse de remplacement de l'espèce consommée à l'électrode est élevée, et plus il faut un potentiel éloigné du potentiel d'équilibre pour atteindre le palier de diffusion, comme l'illustre la Figure 2.17. Il a donc fallu choisir des potentiels assez éloignés du potentiel d'équilibre pour être sur le palier de diffusion de 0 à 13 T. Il fallait aussi que ces valeurs ne soient pas trop éloignées pour qu'il n'y ait pas d'hydrolyse de l'eau à l'une ou l'autre des électrodes, donc rester entre  $-850$  et  $+1100$  mV/AgCl. Les valeurs qui ont été choisies sont  $-300$  mV/AgCl pour le fonctionnement cathodique et  $+700$  mV/AgCl pour le fonctionnement anodique.

Une fois les valeurs de potentiel choisies pour les expériences en courant limite cathodique et anodique, il a été possible de réaliser des mesures chronoampérométriques à ces potentiels, pour différentes valeurs de champ magnétique.

### Les courbes chronoampérométriques

La chronoampérométrie consiste à imposer le potentiel de l'électrode de travail par rapport à la référence et à mesurer le courant passant entre les électrodes en fonction du temps. Cette technique de mesure polarographique permet d'accéder aux courants limites de diffusion si le potentiel de l'électrode de travail est choisi selon les critères indiqués au paragraphe précédent.

La Figure 2.18 et la Figure 2.19 présentent deux exemples de courbes chronoampérométriques pour une session complète d'expérimentation, c'est-à-dire une courbe en courant anodique et une courbe en courant cathodique pour chaque palier de champ magnétique choisi entre 0 et 13 T.

Pour les champs faibles, les courbes anodique et cathodique présentent deux phases. Lors de la première phase, qui commence juste après la mise en tension des électrodes, le courant prend une valeur très élevée puis décroît proportionnellement à la racine carrée du temps écoulé, selon l'équation de Cottrell [32]. Dans cette phase de décroissance, le courant s'appelle « courant de Cottrell ». Cette phase instationnaire correspond à l'établissement du régime. En effet, la couche de diffusion a au départ une épaisseur nulle et s'épaissit au fur et à mesure du temps, jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Le courant étant inversement proportionnel à l'épaisseur de la couche de diffusion, sa valeur est théoriquement infinie au moment de la fermeture du circuit électrique puis décroît jusqu'à se stabiliser à une valeur, correspondant à la deuxième phase.

La seconde phase correspond à une stabilisation de la valeur du courant. Pour les champs faibles, le courant se stabilise à une valeur constante avec le temps. Pour des champs plus forts, le courant se stabilise autour d'une valeur moyenne, mais présente des variations par rapport à cette valeur. Pour des champs magnétiques assez intenses, les courants de Cottrell ne sont pas visibles sur les figures car la phase de décroissance est trop courte pour être mesurée par le potentiostat.

Pour obtenir une valeur moyenne des courants limites anodiques et cathodiques pour chaque configuration, le courant mesuré a été moyenné sur le temps de la seconde phase. Ces valeurs moyennes ont été regroupées afin de former une courbe unique par session d'expérimentation, tracées en fonction du champ magnétique pour déterminer l'influence de ce paramètre de contrôle sur les courants limites de diffusion. Plusieurs sessions d'expérimentation ont eu lieu avec les mêmes paramètres afin de s'assurer de la reproductibilité des mesures.

Des courbes chronoampérométriques ont été réalisées expérimentalement pour plusieurs ensembles de paramètres, en faisant varier la valeur du champ magnétique, la largeur du canal et composition de la solution. Ces courbes et leur analyse sont exposées dans les parties suivantes de ce chapitre.

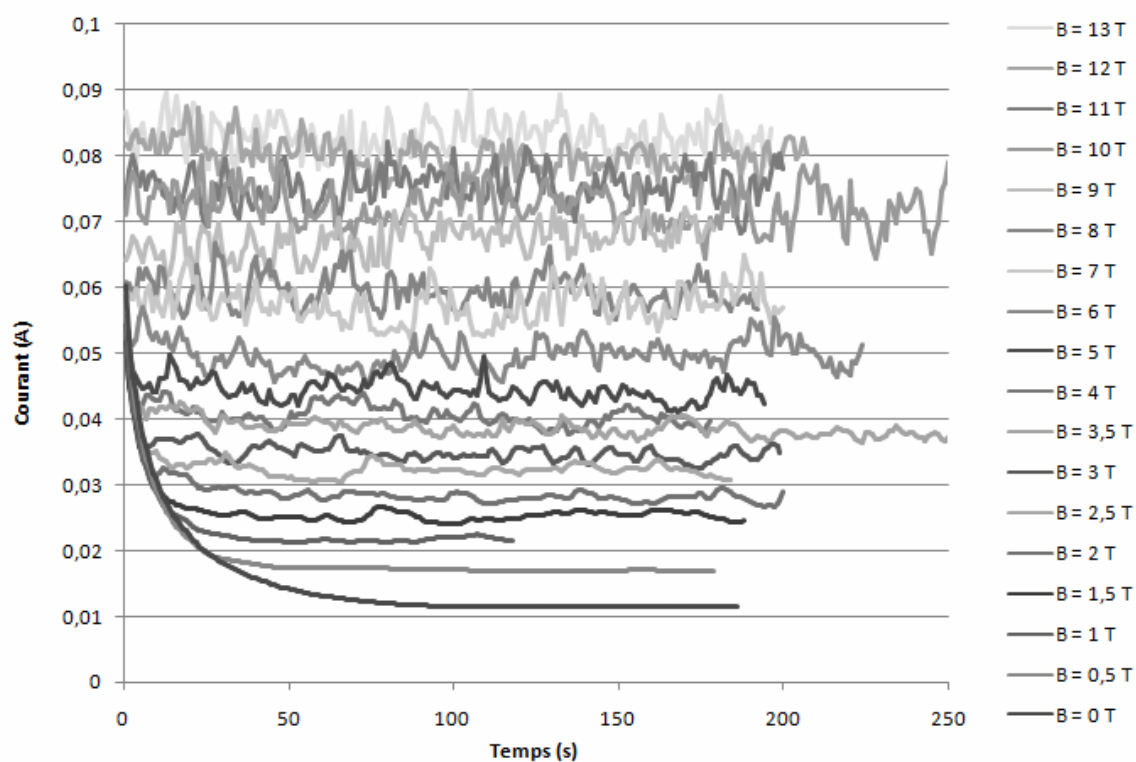


Figure 2.18 – Courbes chronoampérométriques en régime anodique pour les mêmes conditions expérimentales qu'à la figure précédente

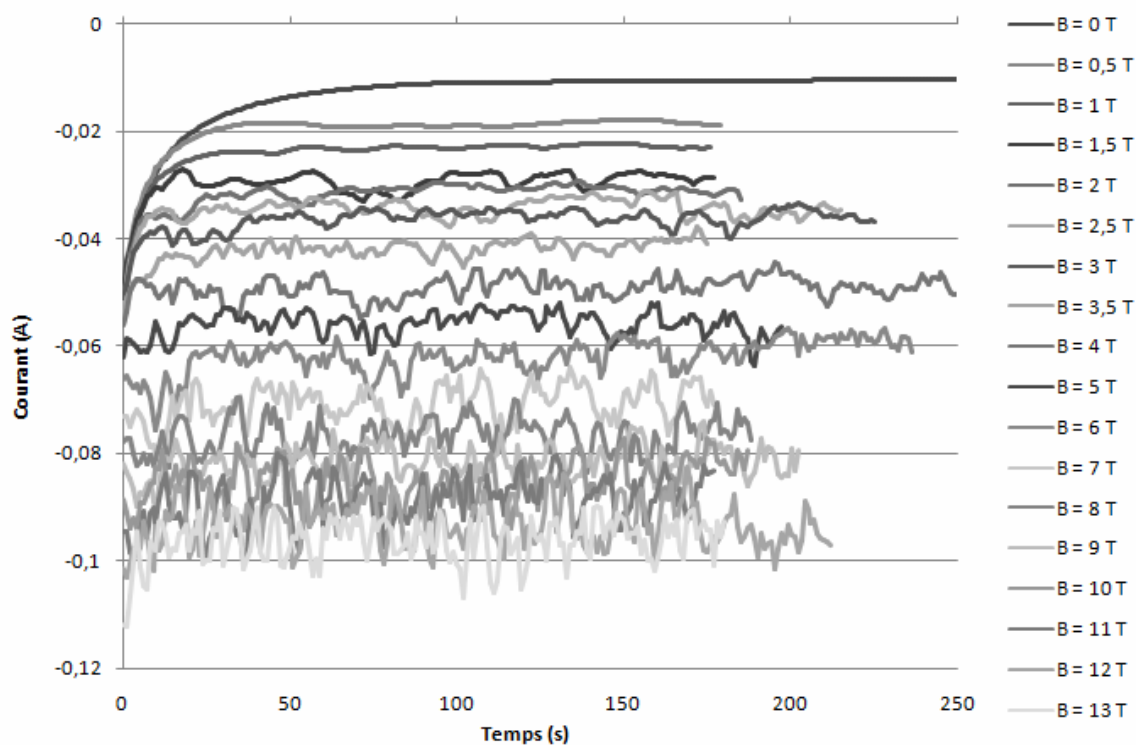


Figure 2.19 – Courbes chronoampérométriques en régime cathodique pour les mêmes conditions expérimentales qu'aux figures précédentes

### Les mesures de courants locaux

Les microélectrodes placées sur l'axe de l'électrode de travail (voir 2.1.1) permettent d'effectuer localement, au point où elles sont placées, des mesures de densité de courant électrique quand elles sont portées au même potentiel que l'électrode sur laquelle elles sont placées. La Figure 2.20 schématise le fonctionnement électrique (d'après la Figure 2.14) et hydrodynamique des microélectrodes configurées pour les mesures de courant locaux.

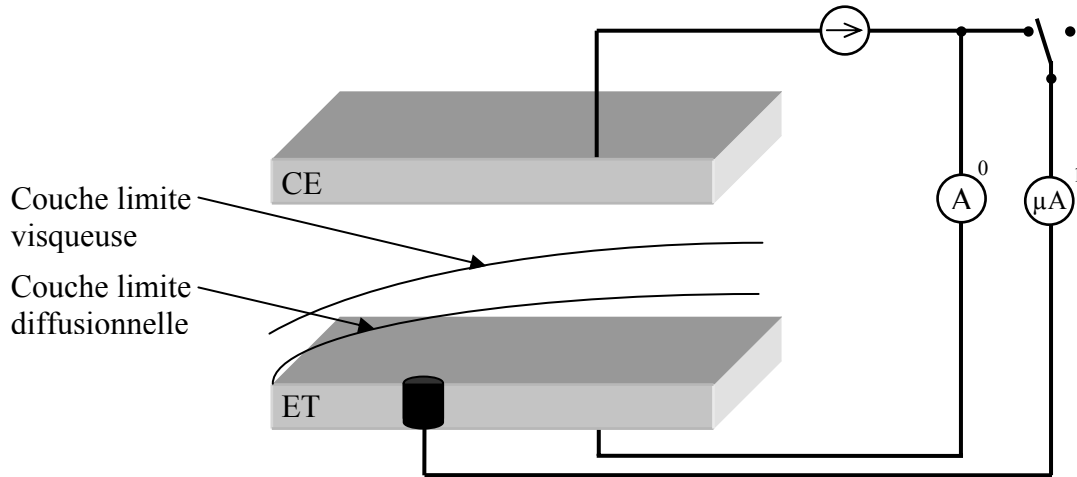


Figure 2.20 – Schéma de branchement des microélectrodes pour les mesures de courant locaux

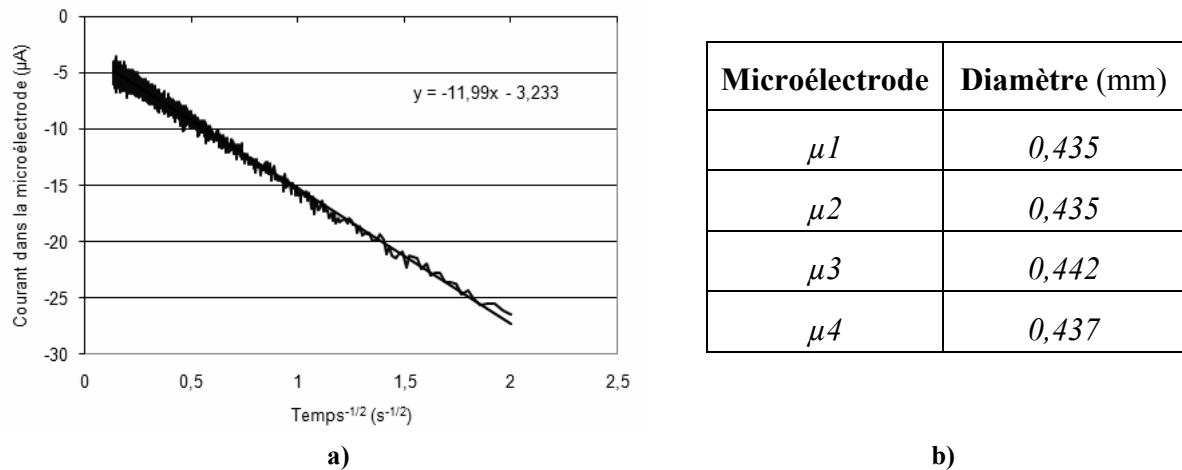
La microélectrode étant au même potentiel électrique que l'électrode de travail dans laquelle elle est insérée, elle ne modifie pas la couche limite de diffusion qui se développe à partir du début de l'électrode. La densité de courant à une abscisse donnée étant liée à l'épaisseur de la couche limite de diffusion, le courant passant dans la microélectrode permet de remonter à cette densité de courant si l'on connaît sa surface active.

La surface active des microélectrodes a été déterminée par la méthode de Cottrell [32] qui consiste à appliquer brutalement une différence de potentiel entre la microélectrode et la contre-électrode et à mesurer l'évolution du courant électrique résultant en fonction du temps. Cette évolution est régie par l'équation de Cottrell :

$$i(t) = \frac{nFAD_i^{1/2}C_{i\infty}}{\sqrt{\pi t}} \quad (2.10)$$

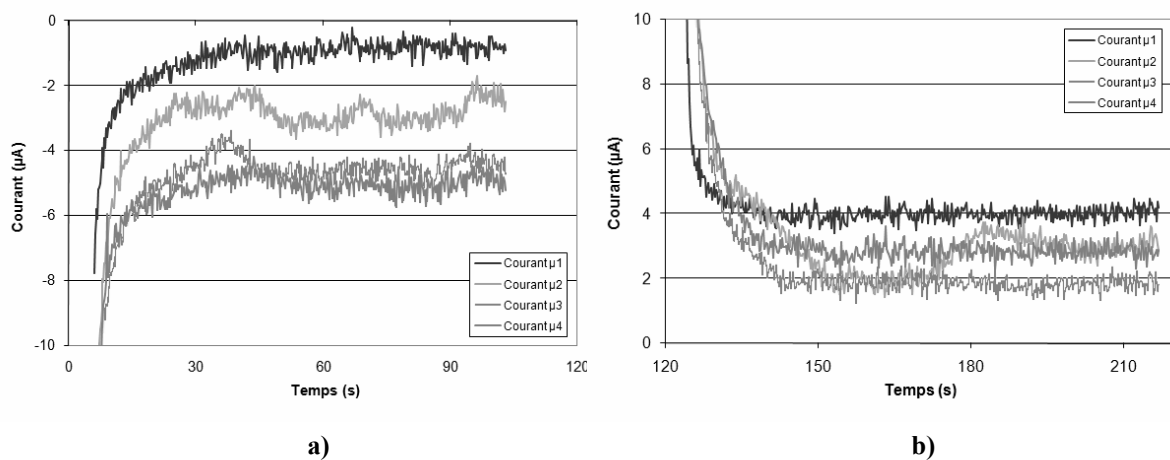
En traçant le courant mesuré en fonction de  $t^{-1/2}$  (Figure 2.21.a), en relevant la pente  $K$  de cette droite et connaissant les autres paramètres, la détermination de la surface active des microélectrodes et donc de leur diamètre électrochimique équivalent est possible, en utilisant l'équation (2.11). Ces mesures ont été effectuées à quatre reprises et une moyenne de ces résultats a été effectuée pour déterminer les surfaces des microélectrodes. Ces surfaces sont regroupées dans le tableau de la Figure 2.21.b.

$$K = \frac{nFd^2D_i^{1/2}C_{i\infty}}{4\sqrt{\pi}} \quad d = \left( \frac{4K}{nFC_{i\infty}\sqrt{\pi D_i}} \right)^{1/2} \quad (2.11)$$



**Figure 2.21 – Détermination de la surface active des microélectrodes** a) graphe permettant de déterminer le diamètre d'une microélectrode par la méthode de Cottrell en appliquant une marche de potentiel de  $-800\text{mV}$ , dans une solution de ferri/ferrocyanure de concentration  $50\text{ mM}$  avec électrolyte support b) tableau donnant les diamètres des quatre microélectrodes sur l'électrode de platine

Les mesures de courants locaux sont effectuées en même temps que les mesures de courant total, grâce au système d'acquisition (voir paragraphe 2.1.3) qui permet d'enregistrer jusqu'à 8 signaux en même temps. La Figure 2.22 montre un exemple d'enregistrement des courants locaux. Il s'agit de courbes chronoampérométriques qui présentent les mêmes caractéristiques que les courbes chronoampérométriques de l'électrode de travail. Le courant traversant les microélectrodes est déterminé par une moyenne des valeurs mesurées durant la seconde phase de la courbe chronoampérométrique, pendant laquelle le courant est stable entre une valeur minimale et une valeur maximale. Les valeurs ainsi trouvées peuvent ensuite être tracées en fonction des positions des microélectrodes pour chaque valeur de champ magnétique, ce qui permet d'obtenir l'évolution du profil de densité de courant sur l'électrode en fonction du champ magnétique (voir paragraphes 2.2.4 et 2.3.3).



**Figure 2.22 – Courbes chronoampérométriques des microélectrodes pour les mêmes conditions expérimentales qu'à la Figure 2.17, pour un champ magnétique de  $0,5\text{ T}$**   
a) en régime cathodique b) en régime anodique

### Les mesures de frottements pariétaux

Quand les microélectrodes sont placées à un potentiel différent du potentiel de l'électrode sur laquelle elles sont insérées, elles permettent de mesurer localement les frottements pariétaux [7]. Le fonctionnement électrique et hydrodynamique des microélectrodes configurées pour les mesures de frottements pariétaux est schématisé par la Figure 2.23.

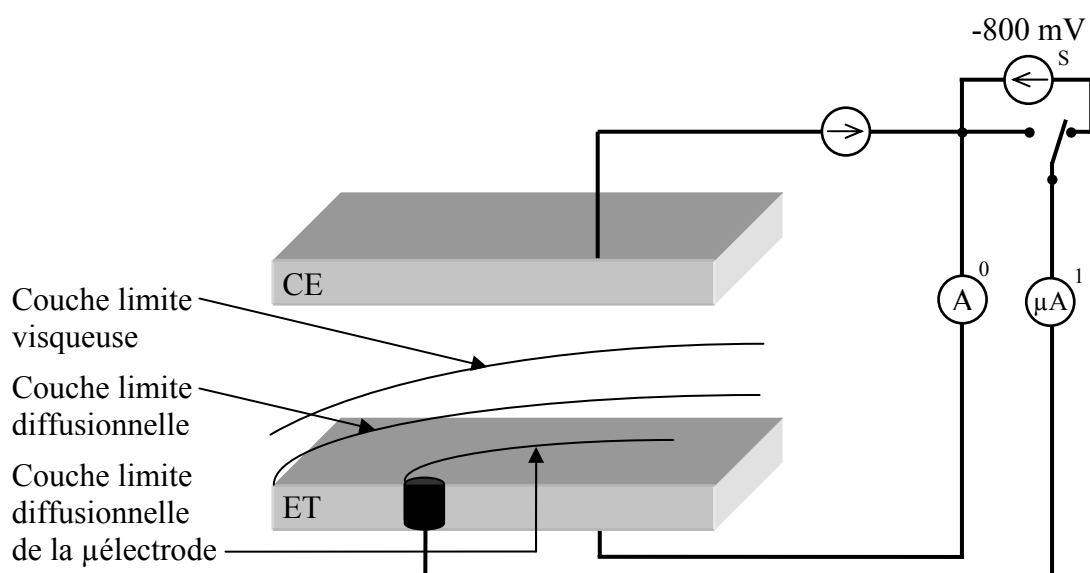


Figure 2.23 – Schéma de branchement des microélectrodes pour les mesures de frottements pariétaux

Pour qu'au voisinage de la microélectrode, tout se passe comme si elle était insérée dans une paroi inerte, ces mesures sont effectuées avec une solution de ferri/ferrocyanure avec une concentration en ferrocyanure cinq fois supérieure à celle en ferricyanure. L'électrode de travail est polarisée en anode, à un potentiel de  $+500 \text{ mV/AgCl}$ , pour être encore sur le plateau de diffusion jusqu'à  $9 T$ . Les microélectrodes sont polarisées à  $-800 \text{ mV/ET}$ , ce qui correspond à  $-300 \text{ mV/AgCl}$ . Les microélectrodes sont donc sur le plateau de diffusion en mode cathodique. L'électrode de travail fonctionnant en anode au courant limite, du ferricyanure est produit en grande quantité à son voisinage, ce qui permet d'assurer le passage d'un courant conséquent dans les microélectrodes qui fonctionnent en cathodes, et donc consomment le ferricyanure ; la concentration de référence en ferricyanure à prendre en compte pour les calculs de courants limites est alors de six fois la concentration initiale.

Au vu de la petite taille des microélectrodes, on peut considérer que la couche diffusionnelle naissante issue de la microélectrode reste très près de la paroi, et que quel que soit le régime de l'écoulement (laminaire ou turbulent), la vitesse suivant l'axe de l'écoulement peut être linéarisée :

$$V_x = s \cdot y \quad \text{où} \quad s = \left. \frac{\partial V_x}{\partial y} \right|_{y=0} \quad (2.12)$$

Le coefficient  $s$  est le gradient pariétal de vitesse longitudinale, qui peut être considéré comme indépendant de la position.

Sous cette hypothèse, L. Mollet et al [26] ont calculé la relation donnant le flux total de matière au niveau de la microélectrode pour différentes formes, dont la microélectrode circulaire. La relation entre le courant limite de diffusion traversant la microélectrode et le gradient pariétal de vitesse longitudinal est la suivante, elle est valable quel que soit le régime hydrodynamique :

$$i_L = 0,678 n F C_{i\infty} D_i^{2/3} s^{1/3} d^{5/3} \quad (2.13)$$

où  $d$  est le diamètre électrochimique équivalent de la microélectrode.

Cette dernière corrélation permet de calculer le gradient pariétal de vitesse longitudinal  $s$ , puis la contrainte pariétale  $\tau_w = \mu \cdot s$  (où  $\mu$  est la viscosité dynamique de la solution) à partir du courant limite de diffusion circulant dans la microélectrode :

$$\tau_w = \mu \left( \frac{i_L}{0,678 n F C_{i\infty} D_i^{2/3} d^{5/3}} \right)^3 \quad (2.14)$$

C'est cette grandeur qu'il est intéressant de connaître pour les quatre microélectrodes, ce qui donne une idée du profil de frottement pariétal suivant l'axe de l'électrode de travail, le coefficient de frottement étant égal à la fraction d'énergie cinétique dissipée sous forme de frottement à la paroi, soit :

$$f = \frac{\tau_w}{\frac{1}{2} \rho \cdot V^2} \quad (2.15)$$

### Les mesures de vitesses

Le principe des mesures de vitesses réalisées ici est expliqué dans le paragraphe 2.1.4. Le vélocimètre à ultrasons permet de mesurer la vitesse axiale dans le canal, ainsi qu'en amont et en aval de celui-ci. Le diamètre du faisceau variant de 5 mm près de la sonde à 15 mm à l'autre extrémité du cylindre, les canaux de 1 et 12 mm étaient trop étroits pour être utilisables pour les mesures. Il n'a donc été utilisé que le canal le plus large (25 mm) lorsque des mesures de vitesse étaient effectuées.

Les réglages du vélocimètre, en particulier le temps entre deux impulsions d'ultrasons  $T_{PRF}$ , ont été effectués afin que les vitesses mesurables et la profondeur maximale atteignable soient compatibles avec les caractéristiques du dispositif expérimental (voir 2.1.4). Ces contraintes laissent une large marge de  $T_{PRF}$  possibles, ce qui a permis de choisir sa valeur de telle sorte que les réflexions du faisceau sur les objets se trouvant plus loin que la région dans laquelle les mesures étaient pertinentes, ne viennent pas interférer sur les réponses aux impulsions suivantes (pour les objets lointains, le signal met plus de temps à revenir à la sonde et il se peut que le signal revienne lors de la réception de l'impulsion suivante). Cependant, ce problème n'a pas toujours pu être évité et certains profils présentent des artéfacts dus à des réflexions parasites du signal.

Un exemple de profils de vitesses pour quelques valeurs de champ magnétique est présenté par la Figure 2.24.



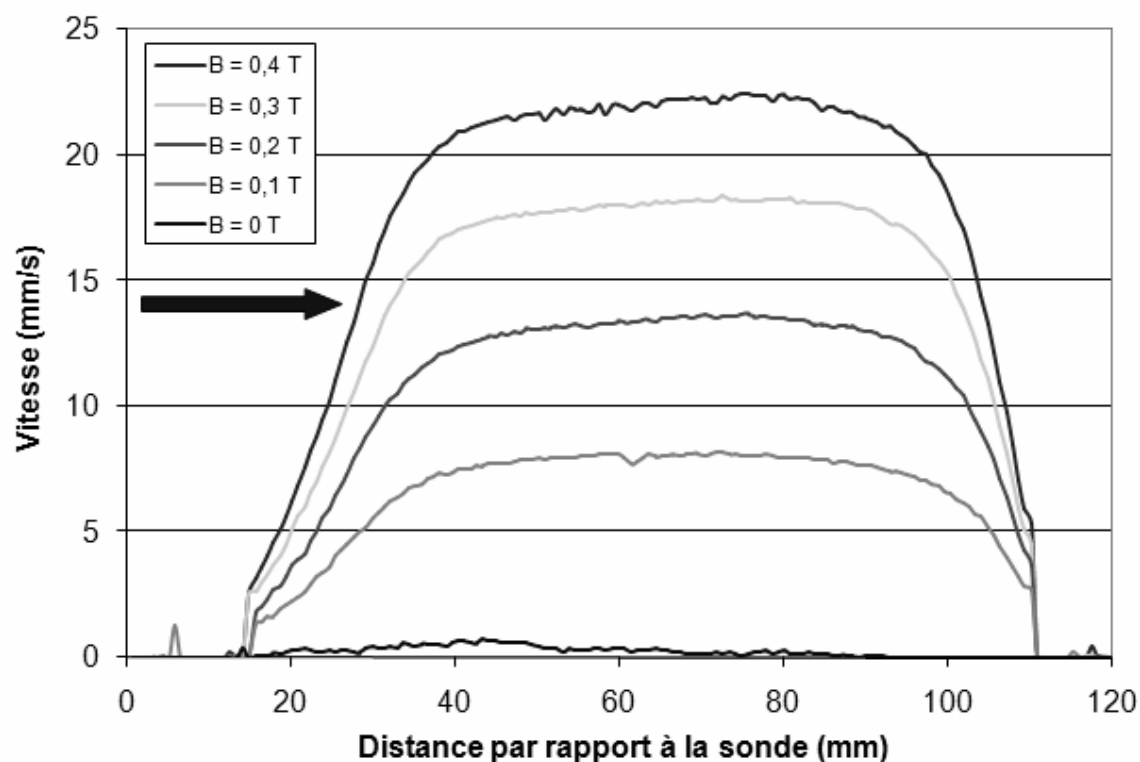


Figure 2.24 – Profils de vitesse sur l'axe du canal en régime anodique pour les mêmes conditions expérimentales qu'aux figures précédentes

Le vélocimètre réalise des cycles de 256 impulsions donnant chacune un profil. L'affichage des profils se fait en temps réel sur le vélocimètre et une acquisition est possible à la fin de chaque cycle. Il a donc été possible d'attendre que l'écoulement soit stabilisé par simple vérification de l'affichage, puis d'enregistrer un cycle de profils. Il peut arriver que lors de la réception des échos, le retour soit très faible ou inexistant à certaines distances si les particules réfléchissant le signal ne sont pas présentes en assez grande quantité à cette profondeur. Dans ce cas, le vélocimètre renvoie une valeur nulle pour la vitesse mesurée. Cette difficulté peut être contournée si l'on sait qu'il ne doit pas exister de vitesse nulle sur le profil, en rejetant ces valeurs nulles. Les 256 profils ainsi traités ont été moyennés pour obtenir un profil unique de vitesse. Ce sont ces profils moyennés qui seront présentés par la suite dans les courbes du même type que celle de la Figure 2.24.

Après cette présentation détaillée du dispositif expérimental, les résultats issus de l'exploitation de ce dispositif sont exposés dans les deux parties suivantes de ce chapitre, pour les deux systèmes électrochimiques étudiés.

## 2.2 Résultats : système rapide, le ferri/ferrocyanure

Les deux parties suivantes présentent les résultats obtenus lors des différentes sessions d'expérimentation réalisées au LEGI et au LCMI à Grenoble. Les résultats concernant le système rapide ferri/ferrocyanure sont exposés en premier lieu, suivis des résultats concernant les expérimentations sur l'eau de mer.

### Réaction lente/réaction rapide

Il convient tout d'abord d'expliquer les différences entre les deux systèmes électrochimiques étudiés. La cinétique d'une réaction est déterminée par deux paramètres (voir paragraphe 1.1.4) qui sont le facteur de symétrie du transfert électronique pour l'oxydation  $\alpha$  et le courant d'échange  $j_0$ . C'est ce dernier paramètre qui définit si une réaction est lente ou rapide (voir Figure 2.25). En effet, si le courant d'échange est assez élevé (de l'ordre de  $1 \text{ A/m}^2$ ), les branches exponentielles de l'équation de Butler-Volmer (1.18) croissent très vite dès que le potentiel s'éloigne du potentiel d'équilibre. Au contraire, si le courant d'échange est faible (moins de  $10^{-4} \text{ A/m}^2$ ), le courant net de réaction ne croît que très lentement et reste presque nul jusqu'à des surtensions de quelques centaines de millivolts en positif ou en négatif.

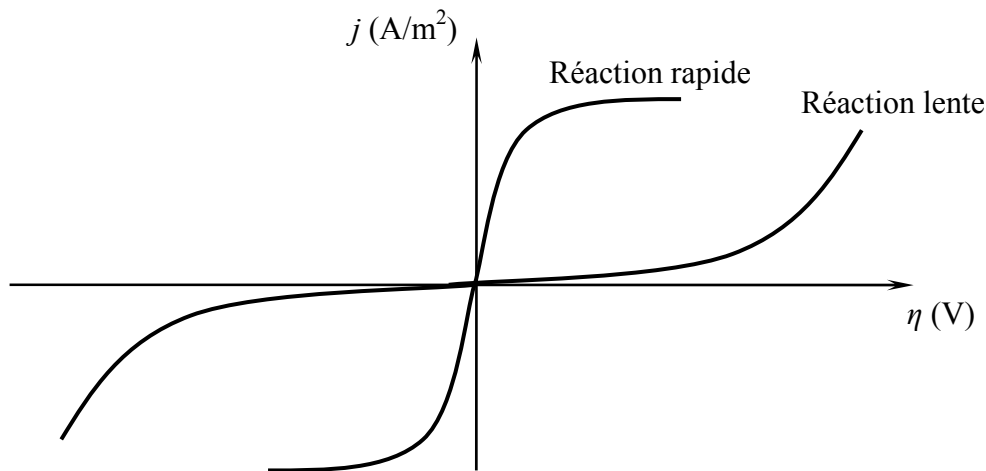


Figure 2.25 – Diagrammes intensité-potentiel pour des réactions électrochimiques lentes et rapides

Le système ferri/ferrocyanure sur électrode de platine est un système rapide, son courant d'échange étant de l'ordre de  $10 \text{ A/m}^2$ . Ceci a pour conséquence que le transfert électronique au niveau de l'électrode est très rapide pour une surtension assez forte. Un ion de l'espèce électroactive arrivant à l'électrode réagit immédiatement. Le transfert à l'électrode est donc limité uniquement par la vitesse de renouvellement de l'espèce électroactive à l'électrode, qui dépend du brassage hydrodynamique de la solution. Cette limitation conduit à l'apparition d'une saturation pour des surtensions trop élevées, il s'agit de la limite diffusionnelle. Les résultats présentés dans cette partie ont été obtenus en se plaçant à ce régime limite de diffusion, où la cinétique est contrôlée par le transfert de matière.

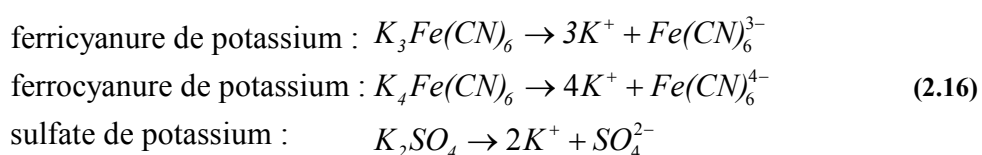
Pour l'eau de mer, qui est un système lent, c'est la vitesse de réaction à l'électrode qui contrôle la densité de courant. Cette vitesse de réaction étant lente (dans ce cas, une valeur du courant d'échange est très difficile à déterminer), la concentration des espèces réagissant aux électrodes sera considérée comme identique à leur concentration dans le bain. La relation entre la densité de courant et la surtension pourra alors être approximée par la loi de Tafel (1.19).

### 2.2.1 Solutions utilisées

Pour la première partie des expériences réalisées avec la cellule électrochimique décrite plus haut, c'est le système ferri/ferrocyanure  $Fe^{III}(CN)_6^{3-} / Fe^{II}(CN)_6^{4-}$  <sup>(3)</sup> qui a été choisi comme couple redox. Celui-ci est fréquemment utilisé en électrochimie pour plusieurs raisons : la non-altération de la surface des électrodes, due à l'absence de dépôt et la rapidité de la réaction électrochimique, caractéristique très appréciée pour une première étude puisque le régime de contrôle diffusionnel est facilement atteignable. La solution contient en outre du sulfate de potassium ( $K_2SO_4$ ) qui a été ajouté comme électrolyte support, à une concentration proche de la concentration de saturation, pour pouvoir considérer la conductivité électrique de la solution comme constante et négliger la migration des ions électroactifs. Les électrodes utilisées avec ce système sont en platine.

Les solutions utilisées ont été réalisées à partir de ferricyanure de potassium (*Acros*, pureté : 98 %) , ferrocyanure de potassium (*Acros*, pureté : 99 %) et sulfate de potassium (*Rectapur*, pureté : 99 %) solides, dissouts dans le l'eau déionisée. Les solutions obtenues n'ont pas été dégazées, ce qui a pour conséquence qu'un peu d'oxygène est resté dissout dans ces solutions. Cet oxygène peut réagir aux électrodes et être à l'origine d'un courant parasite, mais les concentrations en espèces électroactives étant relativement élevées, le courant parasite est négligeable par rapport aux courants d'électrolyse.

Les formules de dissociation des composés ioniques dans l'eau sont les suivantes :



La solubilité du sulfate de potassium dans l'eau à 20°C étant de 0,7 mol/L, il a été choisi d'utiliser une concentration pour le sulfate de potassium de 0,5 mol/L pour toutes les solutions qui suivent, ce qui a permis d'atteindre la conductivité électrique la plus élevée possible pour ce genre de solution.

Les concentrations en ferri/ferrocyanure ont été au départ de 25 ou 50 mM <sup>(4)</sup> pour chacun, formant alors des solutions équimolaires ou non. Ensuite, dans le but de simplifier le traitement des conditions aux limites lors des simulations numériques, il a été utilisé une

<sup>3</sup> Pour alléger les notations, les symboles du ferricyanure et du ferrocyanure seront simplifiés, en indiquant uniquement leur degré d'oxydation : pour le ferricyanure :  $Fe^{III}$ , pour le ferrocyanure :  $Fe^{II}$ .

<sup>4</sup> Dans toute la suite, les concentrations en ferri/ferrocyanure seront exprimées par leur molarité en millimoles par litre (mmol/L ou mM). Ceci permet que les valeurs exprimées soient identiques aux valeurs de concentrations exprimées en unité SI, la mol/m<sup>3</sup>.

solution de ferri/ferrocyanure de concentrations respectives  $50/57,0 \text{ mM}$ . Ce rapport de concentrations permet en effet d'être en courant limite aux deux électrodes en même temps, si l'on prend en compte les coefficients de diffusion du ferri/ferrocyanure trouvés dans la littérature [7] (pour le ferricyanure :  $D_{Fe^{III}} = 9.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  et pour le ferrocyanure :  $D_{Fe^{II}} = 7,4.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ). Pour arriver à ce rapport de concentrations, il a été tiré des travaux de L. Mollet et al [26] que la densité de courant limite est proportionnelle au coefficient de diffusion à la puissance  $2/3$  et à la concentration :

$$j_L \propto D_i^{2/3} C_i^* \quad (2.17)$$

Pour que les courants limites anodique et cathodique soient égaux, il faut que :

$$D_{Fe^{III}}^{2/3} C_{Fe^{III}}^* = D_{Fe^{II}}^{2/3} C_{Fe^{II}}^* \quad \text{soit} \quad C_{Fe^{II}}^* = C_{Fe^{III}}^* \left( \frac{D_{Fe^{III}}}{D_{Fe^{II}}} \right)^{2/3} \quad (2.18)$$

Pour une concentration de  $50 \text{ mM}$  en ferricyanure, il est donc nécessaire d'utiliser une concentration de  $57,0 \text{ mM}$  en ferrocyanure pour être en courants limites anodique et cathodique en même temps.

Une autre concentration en ferrocyanure a été utilisée pour les mesures de frottements pariétaux,  $125 \text{ mM}$ . Cette concentration a été utilisée en conjonction avec une concentration de  $25 \text{ mM}$  de ferricyanure afin d'obtenir un rapport de 5 entre les concentrations (voir 2.1.5).

Les solutions utilisées sont caractérisées par les concentrations de leurs composants, mais aussi par leurs propriétés physico-chimiques telles que la masse volumique, la viscosité, la conductivité électrique et la diffusivité des espèces présentes en solution.

### Propriétés physico-chimiques

Les masses volumiques des différentes solutions utilisées ont été déterminées par pesées à la température d'utilisation ( $20^\circ\text{C}$ ). Elles sont regroupées dans le tableau suivant. La concentration en sulfate de potassium est toujours égale à  $0,5 \text{ mol/L}$ .

$C_{Fe^{III}} \text{ (mol/m}^3\text{)}$	$C_{Fe^{II}} \text{ (mol/m}^3\text{)}$	$\rho \text{ (kg/m}^3\text{)}$
25	25	1073,1
50	25	1078,8
25	50	1079,5
50	50	1085,2
50	57	1087,0
25	125	1098,7

Tableau 2-1 Masses volumiques des différentes solutions de ferri/ferrocyanure utilisées à  $T=20^\circ\text{C}$

La viscosité a été déterminée à partir de données disponibles dans la littérature. J.-P.

Brenet [73] donne le rapport entre la viscosité de l'eau pure et celle d'une solution de sulfate de potassium à différentes concentrations. Pour la détermination de la viscosité, la solution a été approximée par une solution aqueuse de sulfate de potassium à  $0,5 \text{ mol/L}$ , ce qui représente une erreur au niveau de la quantité de matière présente dans la solution de moins de  $0,2 \%$  – approximation en deçà des autres incertitudes liées en particulier aux mesures. La viscosité cinématique de la solution, calculée comme indiqué ci-dessus, est  $\nu = 1,15.10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ , qui correspond à une viscosité dynamique moyenne, selon la solution,  $\mu = 1,25.10^{-3} \text{ kg/m.s}$ .

La conductivité électrique de la solution a été mesurée par l'intermédiaire d'un conductimètre. Elle est considérée dans la suite comme constante quelles que soient les concentrations en ferricyanure et en ferrocyanure, si bien que la mesure a été effectuée avec uniquement l'électrolyte support concentré à  $0,5 \text{ mol/L}$  pour obtenir un résultat valable dans tous les cas de solutions étudiées ci-après. La valeur de conductivité ainsi déterminée est  $\sigma = 10,1 \text{ S/m}$ .

Les coefficients de diffusion utilisés pour le ferricyanure et le ferrocyanure n'ont pas été tirés de la littérature [7] ( $D_{Fe}^{III} = 9.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  et  $D_{Fe}^{II} = 7,4.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ). Ces valeurs correspondant vraisemblablement à des concentrations bien plus faibles que celles utilisées ici, il a été décidé de mesurer directement les valeurs des coefficients de diffusion dans le bain pour les solutions utilisées. La méthode retenue pour déterminer ces diffusivités est celle de l'électrode tournante [7]. Cette méthode est basée sur l'étude du transfert de masse à la surface d'un disque tournant. Le dispositif expérimental comprend un réacteur de petite taille (un bécher) dans lequel plonge une électrode à disque tournant. La rotation du disque, dont la vitesse est contrôlée très précisément, met la solution en mouvement. Une solution exacte des équations de Navier-Stokes est connue pour cette configuration et permet de trouver une solution exacte pour l'équation de transfert de matière. Le courant limite de diffusion est donné par :

$$j_L = 0,62nFD_i^{2/3}\nu^{-1/6}C_i^*\Omega^{1/2} \quad (2.19)$$

où  $\Omega$  est la vitesse de rotation de l'électrode.

Pour différentes vitesses de rotation de l'électrode, le courant limite de diffusion est mesuré par le tracé de courbes chronoampérométriques (voir Figure 2.26), comme évoqué précédemment dans ce chapitre. Le courant limite devant être proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation, les courbes donnant ce courant limite en fonction de  $\Omega^{1/2}$  pour les courants anodique et cathodique sont présentées à la Figure 2.27. A partir de la détermination de la pente de ces courbes et de la connaissance des autres paramètres apparaissant dans l'équation (2.19), il a été possible de déterminer les valeurs des coefficients de diffusion du ferricyanure et du ferrocyanure dans le bain, respectivement grâce au courant limite cathodique et anodique.

Les valeurs des coefficients de diffusion déterminés par cette méthode sont donnés dans le tableau ci-après :

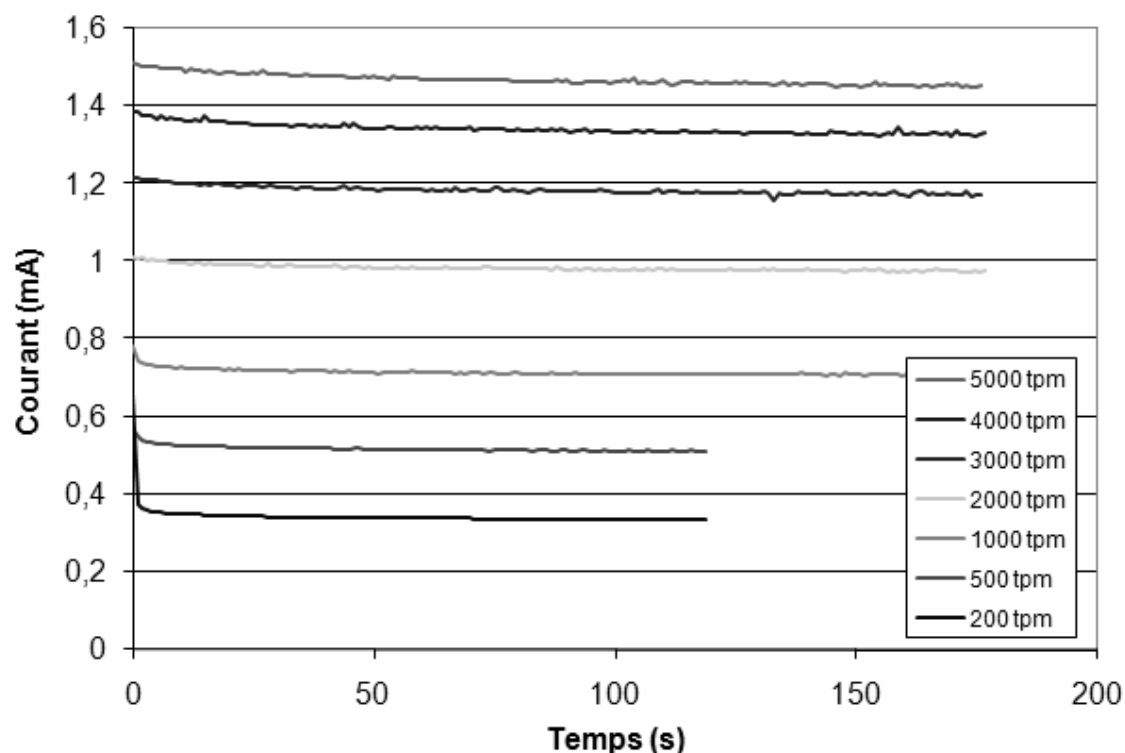


Figure 2.26 – Courbes chronoampérométriques : électrode tournante à différentes vitesses de rotation, en régime anodique pour une solution de ferri/ferrocyanure de concentrations 50/57 mM avec un électrolyte support de  $K_2SO_4$  à 0,5 M à 20°C

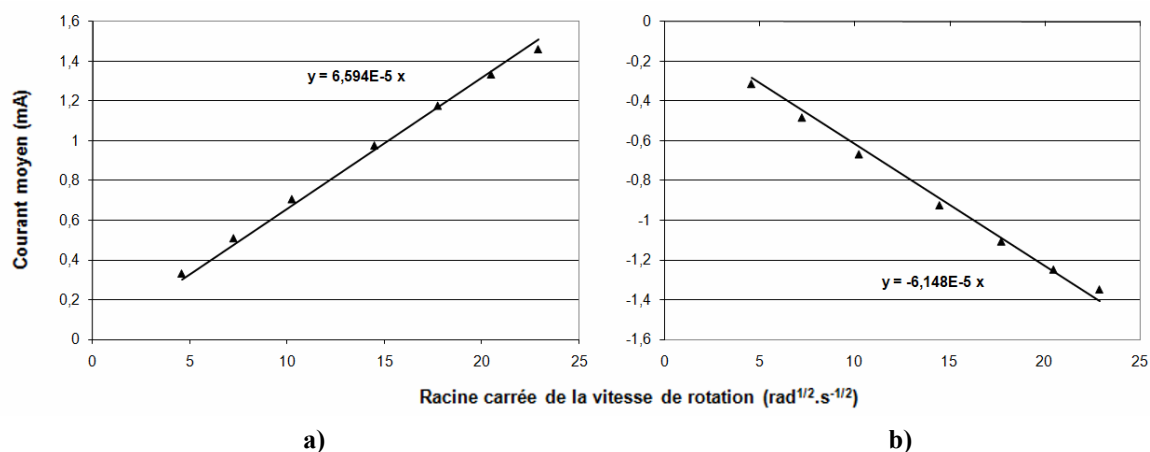


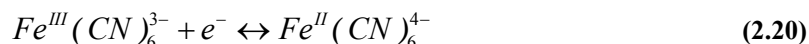
Figure 2.27 – Courbes présentant le courant traversant l'électrode tournante en fonction de la racine carrée de sa vitesse de rotation pour les mêmes conditions expérimentales qu'à la figure précédente  
a) régime anodique b) régime cathodique

$D_{Fe^{III}} (m^2/s)$	$D_{Fe^{II}} (m^2/s)$
$5,47.10^{-10}$	$4,99.10^{-10}$

Tableau 2-2 Valeurs expérimentales des coefficients de diffusion du ferricyanure et du ferrocyanure pour les mêmes conditions expérimentales qu'aux figures précédentes

### Réactions électrochimiques aux électrodes

Dans le couple redox ferri/ferrocyanure, le ferricyanure est l'oxydant et le ferrocyanure est le réducteur. La demi-équation électronique correspondant à ce couple est la suivante :



Les réactions aux électrodes mettant en jeu le couple sont illustrées par la Figure 2.28 :

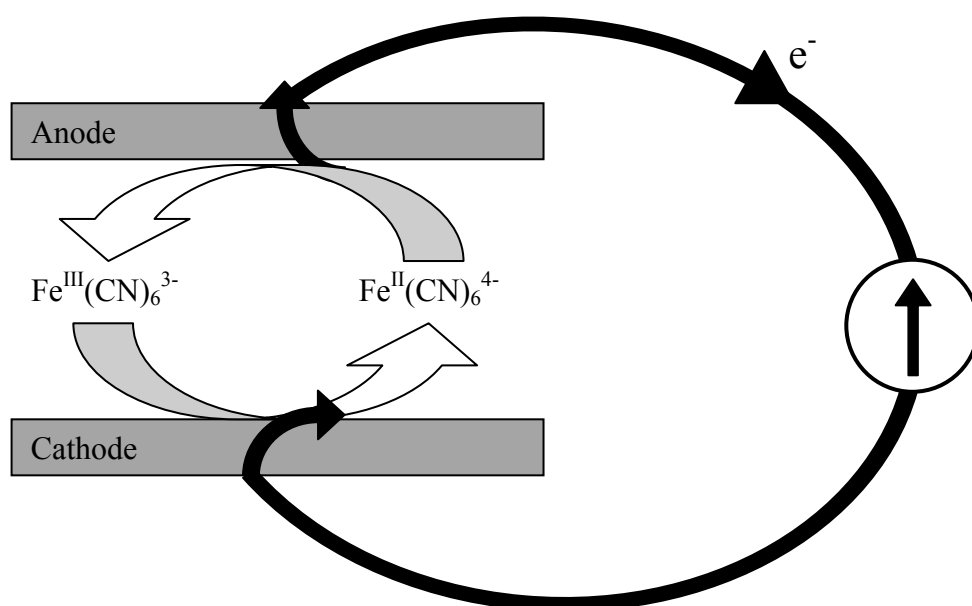
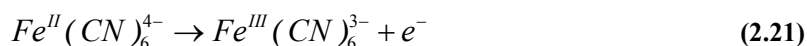
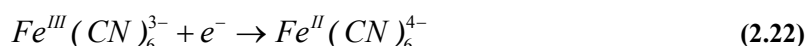


Figure 2.28 – Réactions aux électrodes mettant en jeu le couple redox ferri/ferrocyanure

A l'anode, a lieu majoritairement l'oxydation du ferrocyanure :



et à la cathode, a lieu majoritairement la réduction du ferricyanure :



En l'absence de réaction (électro)chimique autre que l'oxydation et la réduction du couple ferri/ferrocyanure, les concentrations globales dans la cellule en ferricyanure et en ferrocyanure restent constantes puisque, par conservation du courant électrique dans le circuit contenant la cellule, pour chaque ion ferricyanure consommé à la cathode, il y en a un de produit à l'anode, et vice-versa pour les ions ferrocyanure.

Le courant limite anodique est lié à la concentration de ferrocyanure dans la solution et correspond à une concentration nulle en ferrocyanure au niveau de l'anode. Le courant limite cathodique est lié à la concentration de ferricyanure au sein de la solution et correspond à une concentration nulle en ferricyanure au voisinage de la cathode. Par conséquent, pour chaque valeur de concentration dans le bain en ferricyanure, il existe une valeur de courant limite cathodique – tous les autres paramètres étant constants – et de même pour le ferrocyanure avec le courant limite anodique.

### 2.2.2 Etude du courant limite anodique

Le courant limite d'oxydation à l'anode est lié à la concentration en ferrocyanure dans le cœur de la solution. Ce ferrocyanure s'oxyde au niveau de l'anode pour former du ferricyanure, selon l'équation (2.21). Cette partie présente les regroupements des résultats issus des courbes chronoampérométriques réalisées pour une succession de paliers de champ magnétique, pour différentes concentrations en ferrocyanure et différentes largeurs de canal. Ces résultats sont d'abord présentés sous forme dimensionnelle, en regroupant toutes les expériences relatives à chaque configuration, puis regroupés sur une même échelle et adimensionnalisés pour permettre une comparaison entre les différentes configurations et tenter d'en extraire une loi générale pour l'évolution du courant limite anodique de ferrocyanure sur une électrode plane rectangulaire dans un canal.

#### Canal large

Les Figures 2.29 à 2.31 montrent l'évolution du courant limite anodique dans le canal large (25 mm) pour des concentrations en ferrocyanure de 25, 50 et 57 mM. Ces figures tracées en échelle logarithmique montrent une rupture de pente pour un champ d'environ 4 T pour la solution concentrée à 25 mM et pour un champ d'environ 3 T pour les deux autres solutions. Les deux pentes en deçà et au-delà de ces valeurs seront explicitées par la suite.

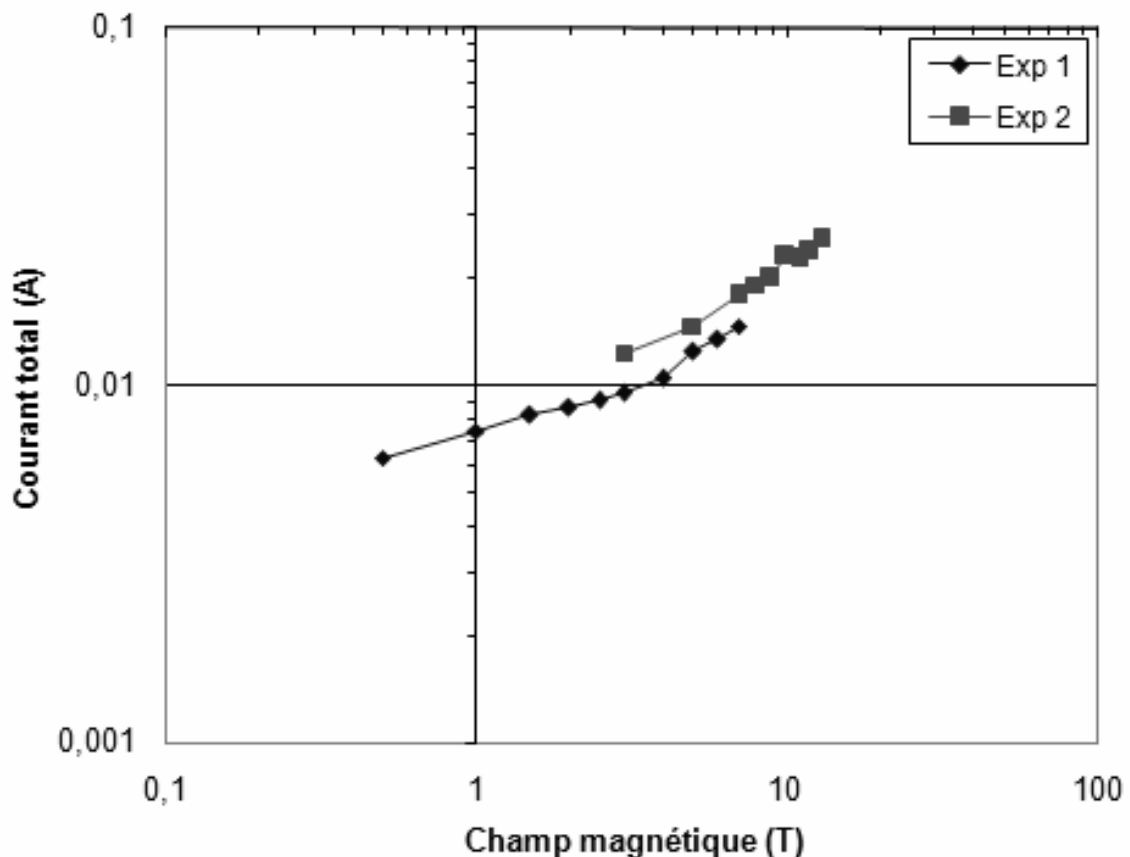


Figure 2.29 – Evolution du courant limite anodique en fonction du champ magnétique pour une concentration en  $\text{Fe}^{\text{II}}$  de 25 mM, dans le canal de 25 mm de large



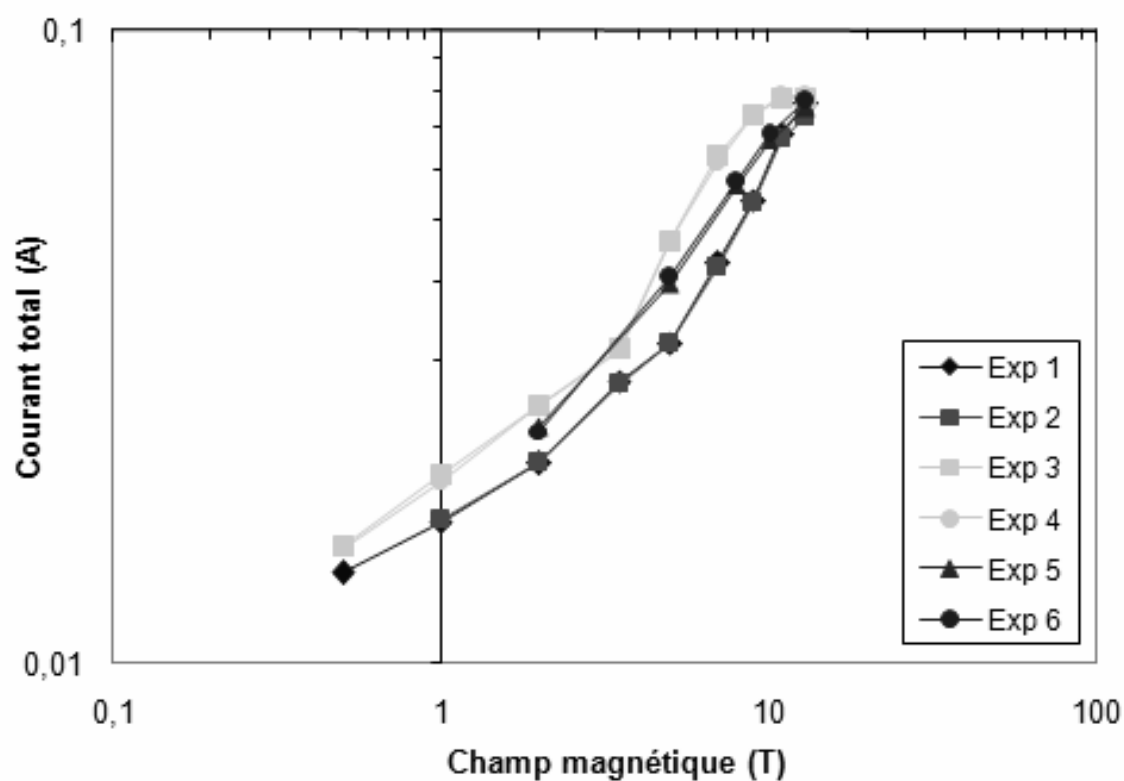


Figure 2.30 – Evolution du courant limite anodique en fonction du champ magnétique pour une concentration en  $\text{Fe}^{\text{II}}$  de 50 mM, dans le canal de 25 mm de large

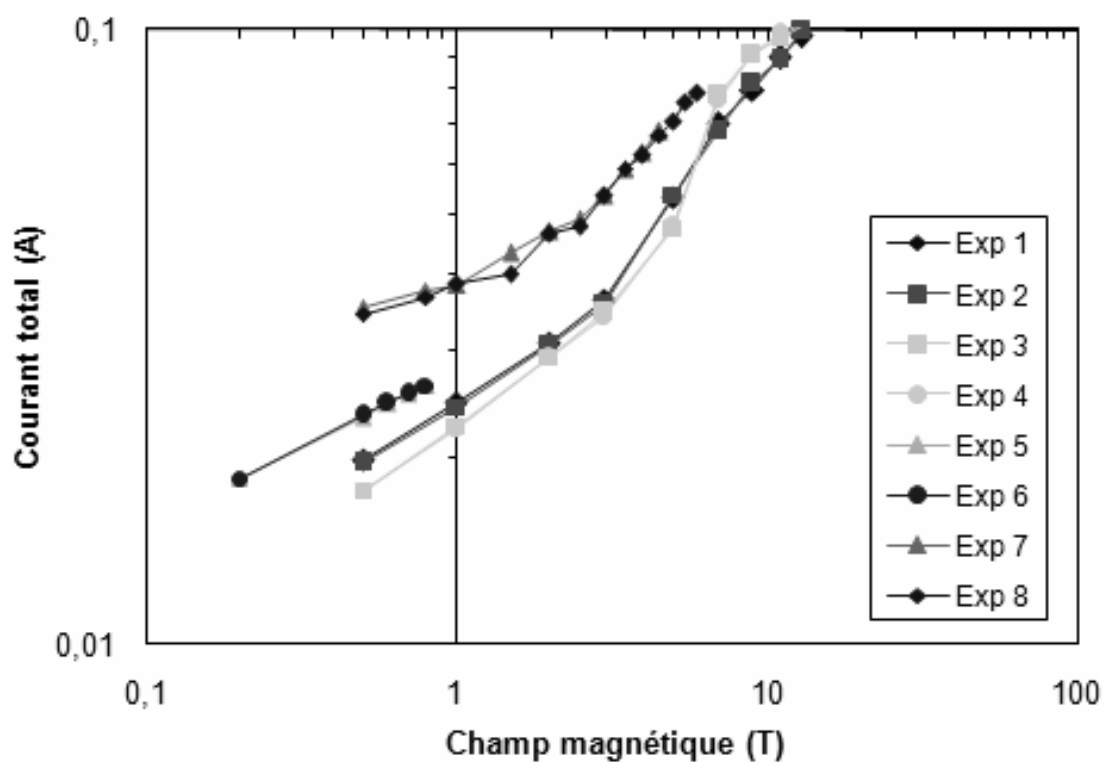


Figure 2.31 – Evolution du courant limite anodique en fonction du champ magnétique pour une concentration en  $\text{Fe}^{\text{II}}$  de 57 mM, dans le canal de 25 mm de large

Certaines courbes – en particulier pour la concentration de  $57\text{ mM}$  – ont la même forme générale, mais présentent des valeurs très différentes. Ceci est dû au fait que les différentes expériences ont été réalisées à quelques mois d'intervalles et que la surface active de l'électrode de travail s'est modifiée entre les deux sessions d'expérimentations. Ce défaut de reproductibilité dans les mesures peut s'expliquer par la difficulté à polir les électrodes de façon identique à chaque utilisation avec le matériel disponible aux laboratoires LEGI ou LCMI. Pour pallier ce problème, lors de l'adimensionnalisation, toutes les courbes ont été mises à une échelle commune, en rapportant les valeurs des courants à leur valeur pour un champ de  $0,5\text{ T}$ . Ceci permet de comparer les lois d'évolution en fonction du champ magnétique de toutes les courbes en même temps, mais retire la possibilité d'établir une loi d'évolution du courant limite en fonction de la concentration. Cependant, ce type de loi est impossible à obtenir dans les cas présents, au vu du défaut de reproductibilité de la surface active des électrodes entre deux sessions d'expérimentation, et donc de l'impossibilité de comparaison de la valeur absolue de la densité de courant pour les différentes concentrations étudiées.

### Canal moyen

Les courbes pour le canal moyen ( $12\text{ mm}$ ), Figures 2.32 à 2.34, présentent les mêmes caractéristiques que celles pour le canal large. La rupture de pente a lieu pour des valeurs comparables au cas précédent. Le régime de fonctionnement semble donc être le même.

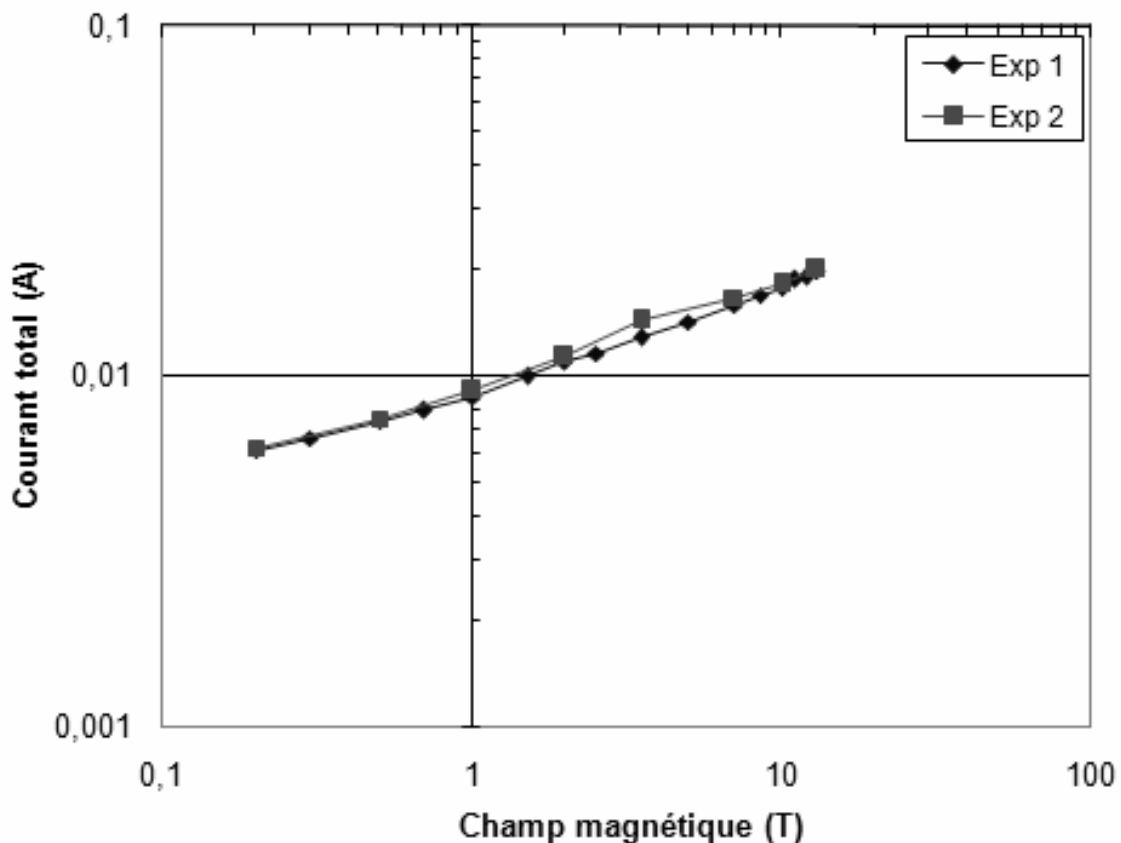


Figure 2.32 – Evolution du courant limite anodique en fonction du champ magnétique pour une concentration en  $\text{Fe}^{\text{II}}$  de  $25\text{ mM}$ , dans le canal de  $12\text{ mm}$  de large

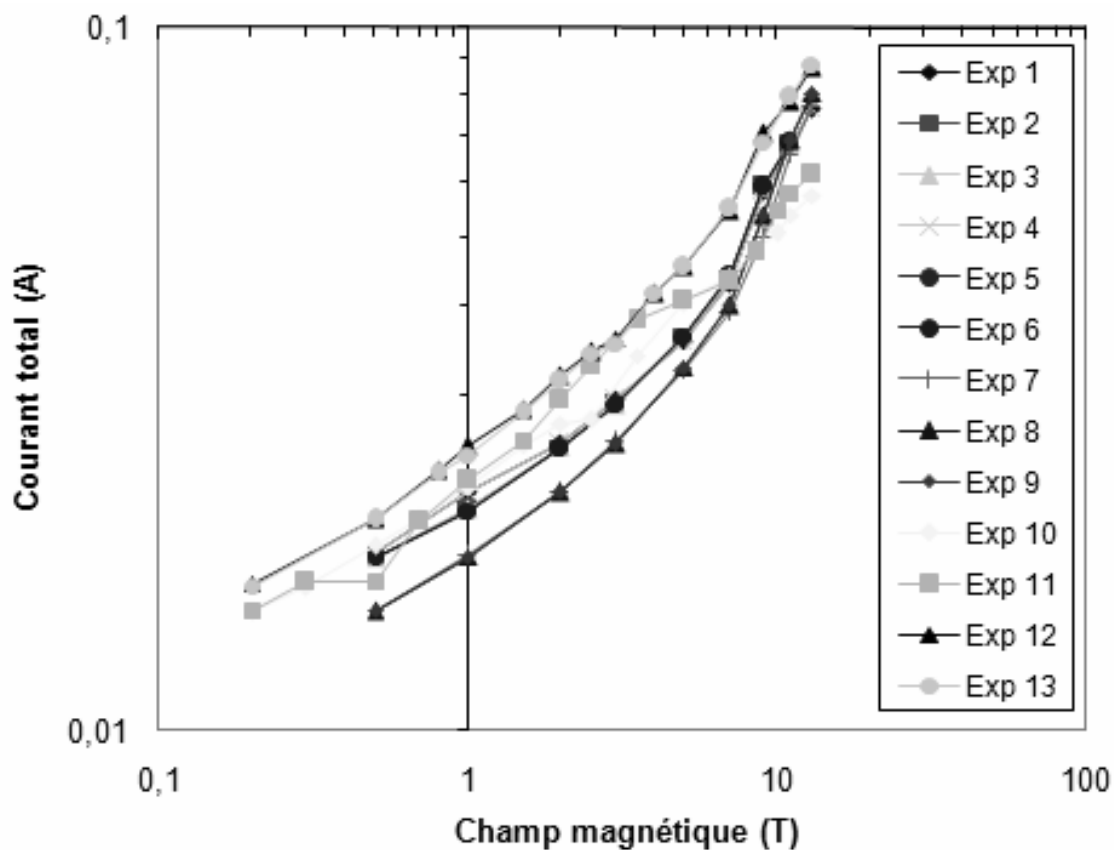


Figure 2.33 – Evolution du courant limite anodique en fonction du champ magnétique pour une concentration en  $\text{Fe}^{\text{II}}$  de 50 mM, dans le canal de 12 mm de large

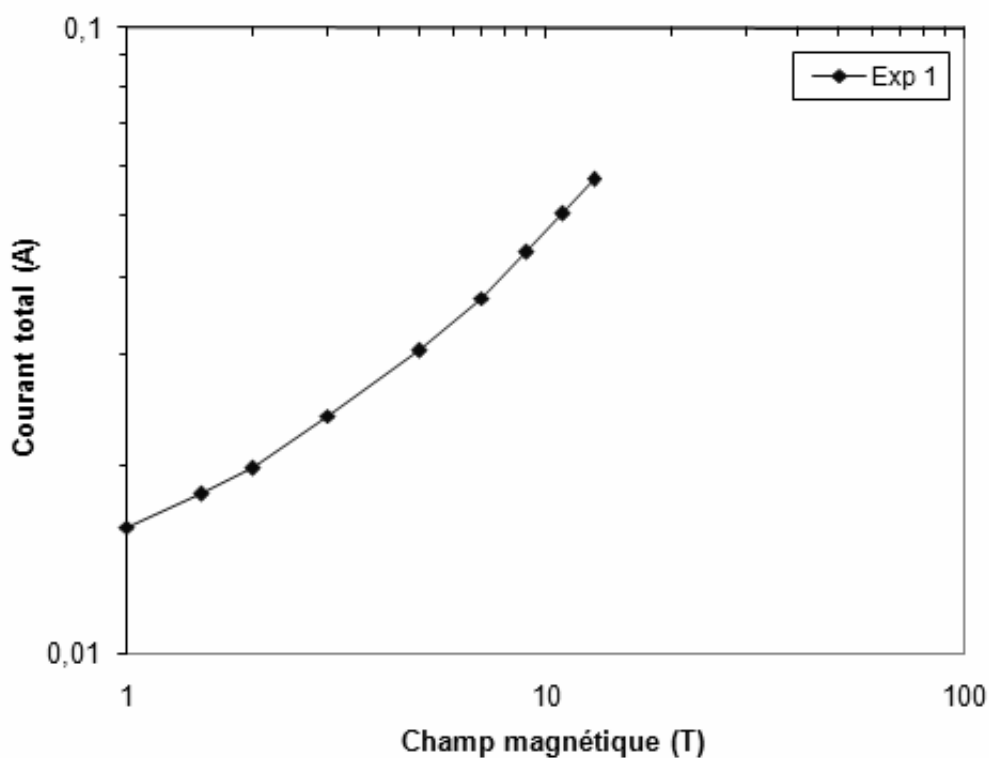


Figure 2.34 – Evolution du courant limite anodique en fonction du champ magnétique pour une concentration en  $\text{Fe}^{\text{II}}$  de 57 mM, dans le canal de 12 mm de large

### Canal étroit

La Figure 2.35 montre l'évolution du courant limite anodique dans le canal étroit (1 mm) pour des concentrations en ferrocyanure de 25, 50, 57 et 125 mM.

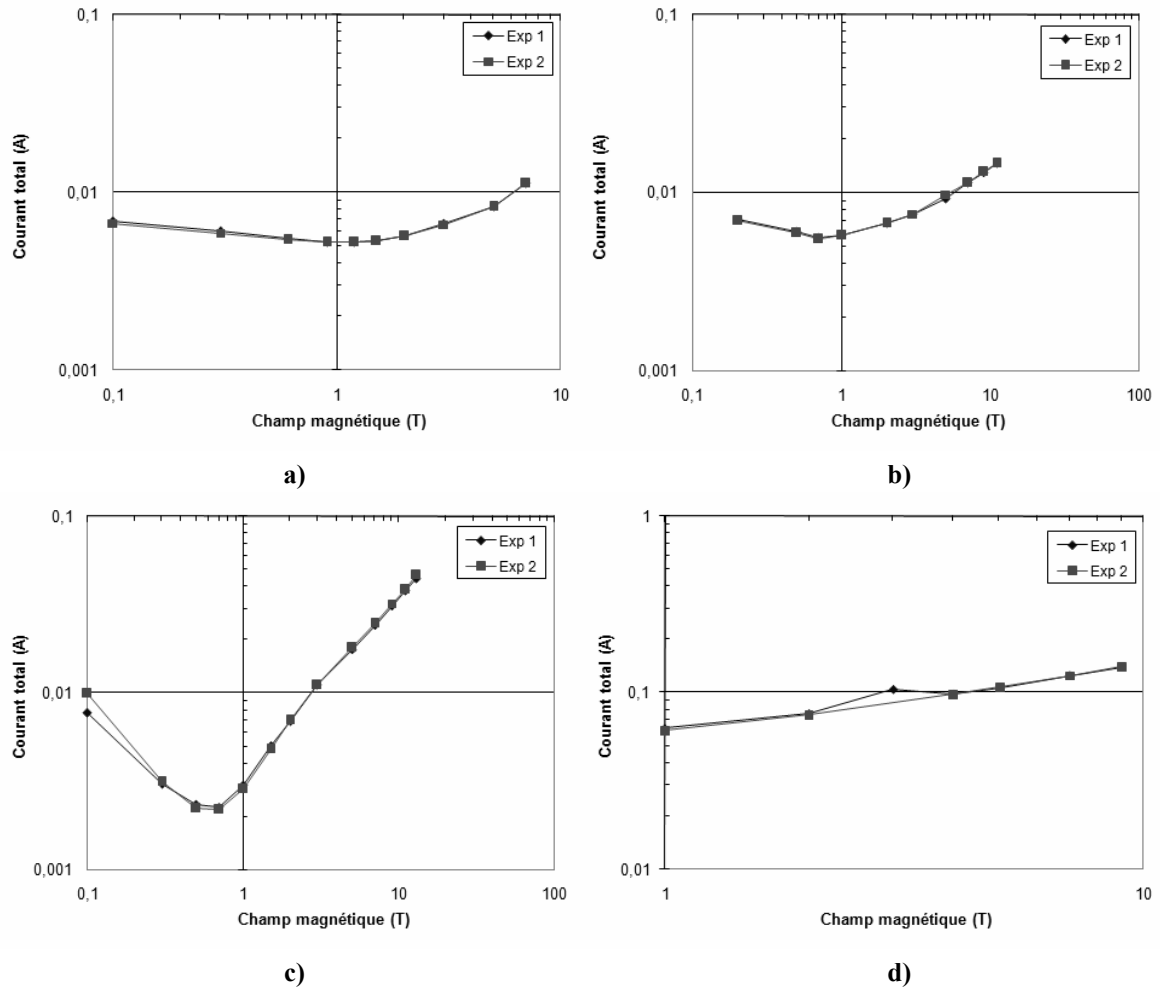


Figure 2.35 – Evolution du courant limite anodique en fonction du champ magnétique dans le canal de 1 mm de large, pour des concentration en  $\text{Fe}^{\text{II}}$  de a) 25 mM b) 50 mM c) 57 mM d) 125 mM

Ces courbes ont une allure très différente des précédentes. Elles présentent une valeur de champ magnétique pour laquelle la densité de courant est minimale. Cette valeur de champ magnétique est de plus en plus petite quand la concentration augmente.

Cette allure de courbe peut s'expliquer par la compétition entre le régime de convection naturelle qui s'installe sans champ magnétique et la convection forcée imposée par le champ. Une analyse d'ordre de grandeur de ces deux termes (voir Chapitre 3) montre que la vitesse de référence pour la convection naturelle est de l'ordre de  $V_{CN} \sim 10^{-2} \text{ m/s}$ , alors que pour les mêmes paramètres, la vitesse engendrée par le champ magnétique est de l'ordre de  $V_{CF} \sim 10^{-1} \times B \text{ (m/s)}$ , ce qui conforte la thèse de la compétition entre convection naturelle et convection forcée pour des champs magnétiques de l'ordre de 0,1 à 1 T.

### Adimensionnalisation

Le transfert de matière adimensionnalisé peut être exprimé par le nombre de Sherwood  $Sh$ . Ce nombre représente le rapport entre le transfert de matière effectif  $k_d$  et le transfert de matière qui aurait lieu si le système était entièrement diffusif  $D_i/h$ , où  $h$  est la distance entre les électrodes. Le nombre de Sherwood peut donc s'exprimer par :

$$Sh = \frac{k_d h}{D_i} \quad (2.23)$$

Le coefficient de transfert de matière en courant limite  $k_d$  est défini par :

$$N_{iL} = k_d C_{i\infty} \quad (2.24)$$

où  $N_{iL}$  est le flux de matière en régime de limite diffusionnelle de l'espèce ( $i$ ). On notera que ce coefficient peut aussi être défini hors du régime limite ; il a alors pour expression :

$$N_i = k_d (C_{i\infty} - C_{i0}) \quad (2.25)$$

Le coefficient de transfert de matière peut être déduit de la mesure du courant limite par l'intermédiaire de l'équation (1.21) par :

$$j_L = \frac{i_L}{S} = z_i F k_d C_{i\infty} \quad \text{soit} \quad k_d = \frac{i_L}{z_i F C_{i\infty} S} \quad (2.26)$$

où  $S$  est la surface de l'électrode.

Le nombre de Sherwood a donc pour expression en fonction des grandeurs mesurables :

$$Sh = \frac{i_L h}{z_i F D_i C_{i\infty} S} \quad (2.27)$$

Ensuite, pour que les valeurs de courant adimensionnées soient comparables entre les différentes expériences, ces valeurs sont mises à la même échelle comme expliqué précédemment en les rapportant au nombre de Sherwood correspondant à un champ magnétique de  $0,5 T$  :

$$Sh^* = \frac{Sh}{Sh(B = 0,5T)} \quad (2.28)$$

C'est ce nombre de Sherwood mis à l'échelle  $Sh^*$  qui est tracé en fonction du champ magnétique dans les courbes suivantes. Les pentes en coordonnées logarithmiques des droites superposées aux courbes expérimentales sont indiquées par les exposants ( $b$ ) des équations de type  $y = a.x^b$ . Ces pentes correspondent aux médianes des pentes relevées pour les différentes courbes qui composent les figures. L'utilisation de la médiane ici permet de s'affranchir des expériences pour lesquelles les pentes trouvées seraient aberrantes.

Une fois mises à la même échelle, les différentes expériences pour le canal large et le canal moyen montrent des comportements très similaires – au moins pour les valeurs de champ magnétique inférieures à  $4 T$  (Figures 2.36, 2.37 et 2.38). Pour les petites valeurs de

champ, la loi de comportement du transfert de matière en fonction du champ semble suivre un accroissement en  $B^{1/3}$  ; loi largement répandue dans la littérature pour cette configuration [12, 16, 23]. Cette loi est très bien suivie pour les concentrations 50 et 57 mM en ferrocyanure, mais un peu moins bien suivie pour la concentration de 25 mM. Un changement de pente est clairement visible sur les trois courbes suivantes aux environs de 3 à 4 T.

Pour des champs magnétiques intenses, supérieurs à 4 T, la loi de comportement de la densité de courant en fonction du champ magnétique change et semble s'orienter vers une pente en  $B^{2/3}$ . Ce type de comportement n'avait jamais été observé auparavant lors d'expériences de magnétoélectrochimie. Cette loi peut être retrouvée analytiquement avec l'hypothèse que l'écoulement dans le canal est turbulent (voir Chapitre 3).

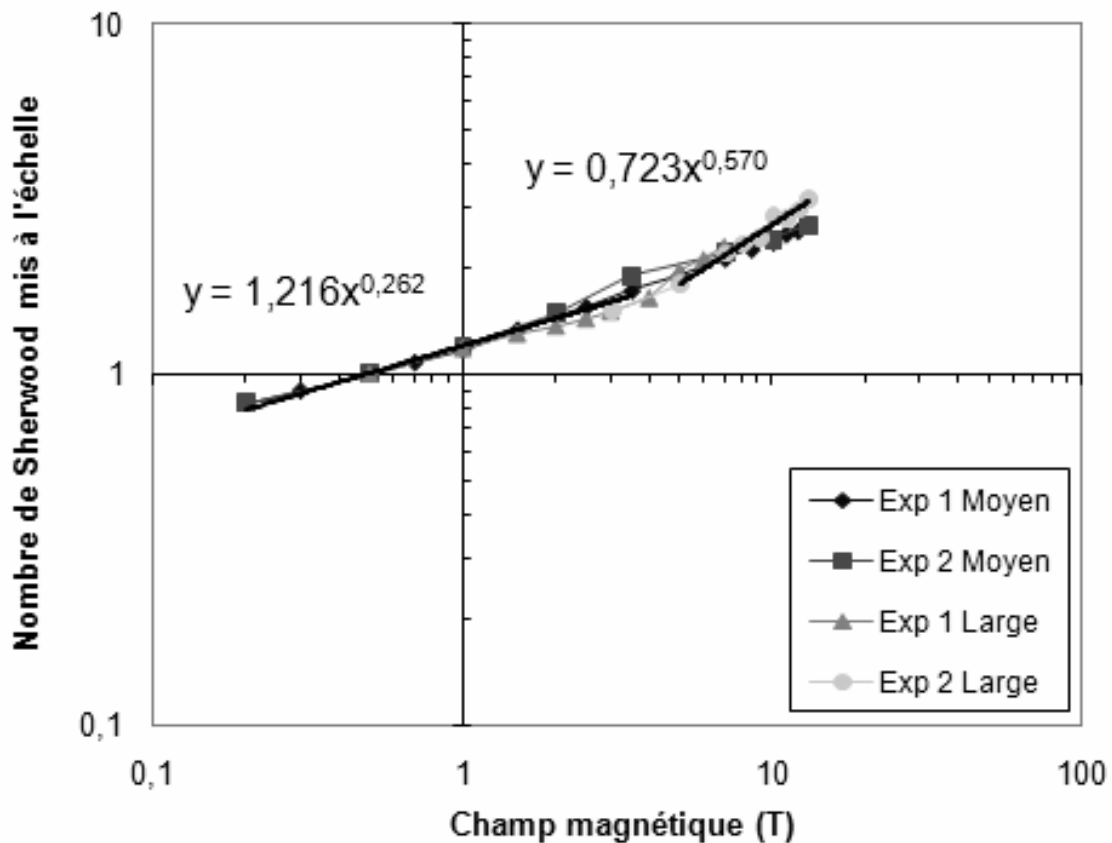


Figure 2.36 – Evolution du nombre de Sherwood anodique mis à l'échelle en fonction du champ magnétique pour une concentration en  $\text{Fe}^{\text{II}}$  de 25 mM, dans les canaux de 12 et 25 mm de large

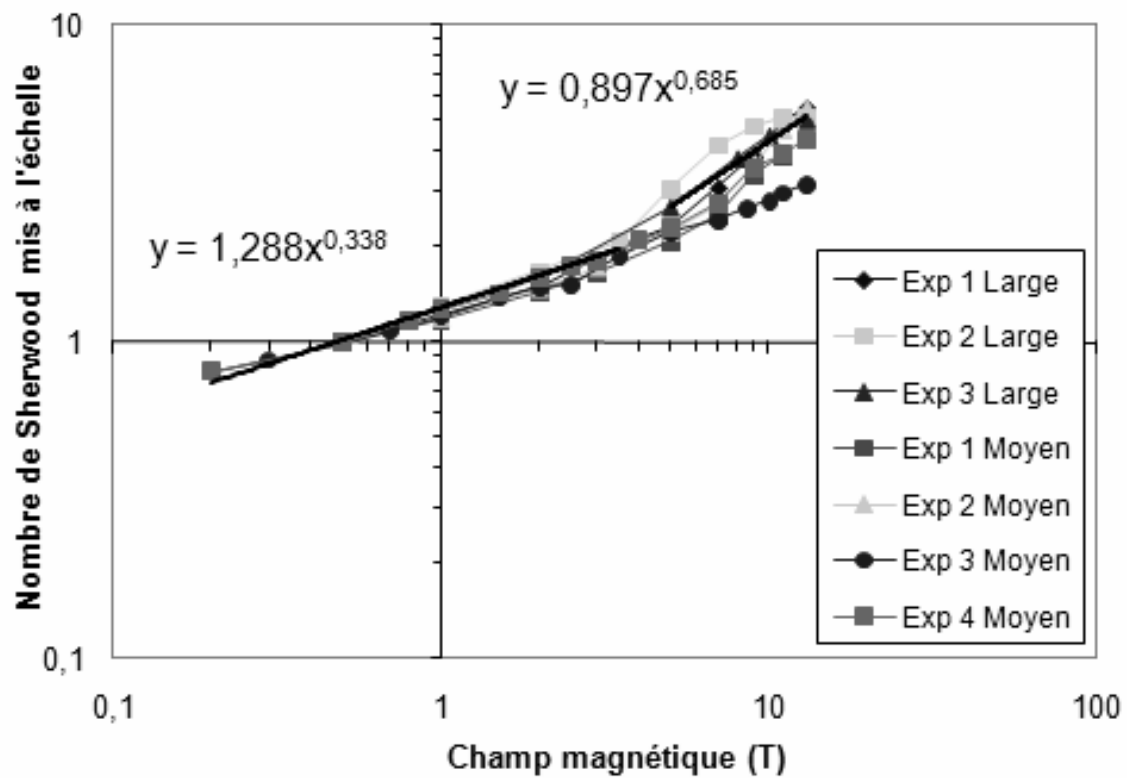


Figure 2.37 – Evolution du nombre de Sherwood anodique mis à l'échelle en fonction du champ magnétique pour une concentration en  $\text{Fe}^{\text{II}}$  de 50 mM, dans les canaux de 12 et 25 mm de large

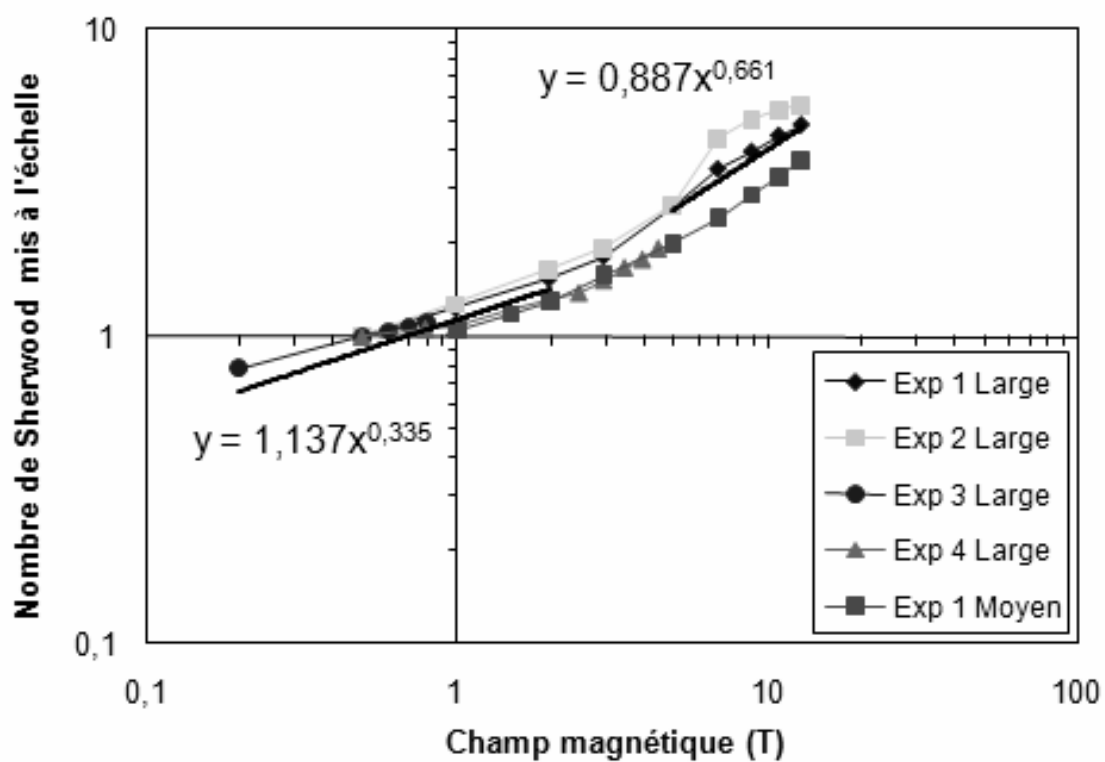


Figure 2.38 – Evolution du nombre de Sherwood anodique mis à l'échelle en fonction du champ magnétique pour une concentration en  $\text{Fe}^{\text{II}}$  de 57 mM, dans les canaux de 12 et 25 mm de large

Pour le canal étroit, seules les valeurs de champ magnétique correspondant à la partie ascendante des courbes ont été prises en compte. Pour que les valeurs du transfert de matière puissent être comparées entre les différentes concentrations utilisées, les valeurs de courant ont toutes été rapportées à la même concentration de référence (50 mM), et mises à la même échelle comme précédemment. Les résultats correspondants sont regroupés dans la Figure 2.39 :

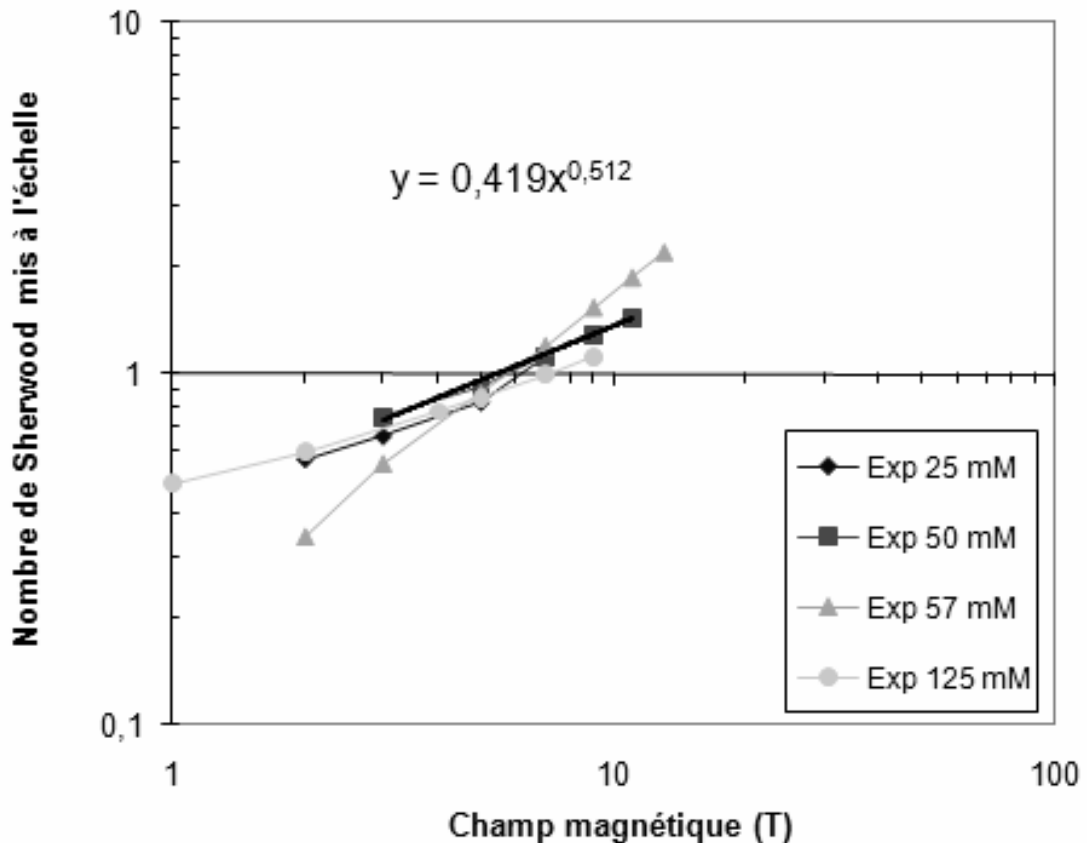


Figure 2.39 – Evolution du nombre de Sherwood anodique mis à l'échelle en fonction du champ magnétique pour des concentrations en  $\text{Fe}^{\text{II}}$  de 25, 50, 57 et 125 mM, dans le canal de 1 mm de large

La médiane des pentes de la figure précédente est proche de la loi de comportement en  $B^{1/2}$  qui caractérise les écoulements engendrés par les forces électromagnétiques dans un canal de faible épaisseur. Ces résultats – confirmés expérimentalement et numériquement par plusieurs auteurs [17, 23] – sont dus au fait que dans cette configuration le régime d'écoulement est établi très rapidement après l'entrée du canal. L'hydrodynamique n'est alors pas couplée aussi fortement au transfert de matière que dans les canaux plus larges dans lesquels les couches limites hydrodynamiques sont encore en développement à la sortie du canal.

Après l'étude du courant limite de diffusion en régime anodique, les expériences en régime cathodique vont être passées en revue. Dans cette configuration, l'espèce consommée à l'électrode, et donc l'espèce limitant la valeur de la densité de courant est le ferricyanure.



### 2.2.3 Etude du courant limite cathodique

Au niveau de la cathode a lieu une réaction de réduction, dont le courant limite est lié à la concentration en ferricyanure dans le cœur de la solution. Ce ferricyanure est réduit en ferrocyanure au niveau de la cathode, selon l'équation (2.22). Cette partie présente l'ensemble des résultats issus des courbes chronoampérométriques réalisées pour une succession de paliers de champ magnétique, pour différentes concentrations en ferricyanure et différentes largeurs de canal. De même que dans la partie précédente, ces résultats sont d'abord présentés sous forme dimensionnelle, en regroupant toutes les expériences relatives à chaque configuration, puis regroupés sur une même échelle et adimensionnalisés pour permettre une comparaison entre les différentes configurations et tenter d'en extraire une loi générale pour l'évolution du courant limite cathodique du ferricyanure sur une électrode plane rectangulaire dans un canal.

#### Canal large

Les Figures 2.40 et 2.41 montrent l'évolution du courant limite cathodique dans le canal large (25 mm) pour des concentrations en ferricyanure de 25 et 50 mM. Ces figures tracées en échelle logarithmique montrent une rupture de pente pour un champ d'environ 5 T pour la solution concentrée à 25 mM et pour un champ d'environ 3 T pour l'autre solution. Les deux pentes en deçà et au-delà de ces valeurs seront explicitées par la suite.

#### Canal moyen

Les courbes pour le canal moyen (12 mm), Figures 2.42 et 2.43, présentent les mêmes caractéristiques que celles pour le canal large, mais la rupture de pente est moins nette que dans le cas précédent. Cependant, le régime de fonctionnement pour cette largeur de canal semble être le même que pour le canal large.

#### Canal étroit

Ces courbes (Figures 2.44 et 2.45) ont une allure différente des précédentes, mais moins différentes que pour les courants anodiques puisque quasiment aucune de ces courbes ne présente de pente descendante pour les petites valeurs de champ magnétique. Cependant, la plupart de ces courbes présentent une stagnation du transfert de matière pour des petits champs.

Ce comportement provient aussi de la compétition entre le régime de convection naturelle qui s'installe sans champ magnétique et la convection forcée imposée par le champ. La circulation de fluide engendrée par la convection naturelle est ici dans le sens inverse par rapport aux configurations en courant limite anodique, ce qui n'induit pas forcément les mêmes effets en convection mixte, quand le champ magnétique est appliqué. Dans le cas présent, la compétition entre convection naturelle et convection forcée a aussi lieu pour des champs magnétiques de l'ordre de 0,1 à 1 T. Pour des valeurs de champ plus élevées, l'évolution du transfert de matière semble être analogue avec la configuration en courant limite anodique. Le regroupement, l'adimensionnement et la mise à l'échelle des courbes permettra de quantifier cette évolution.

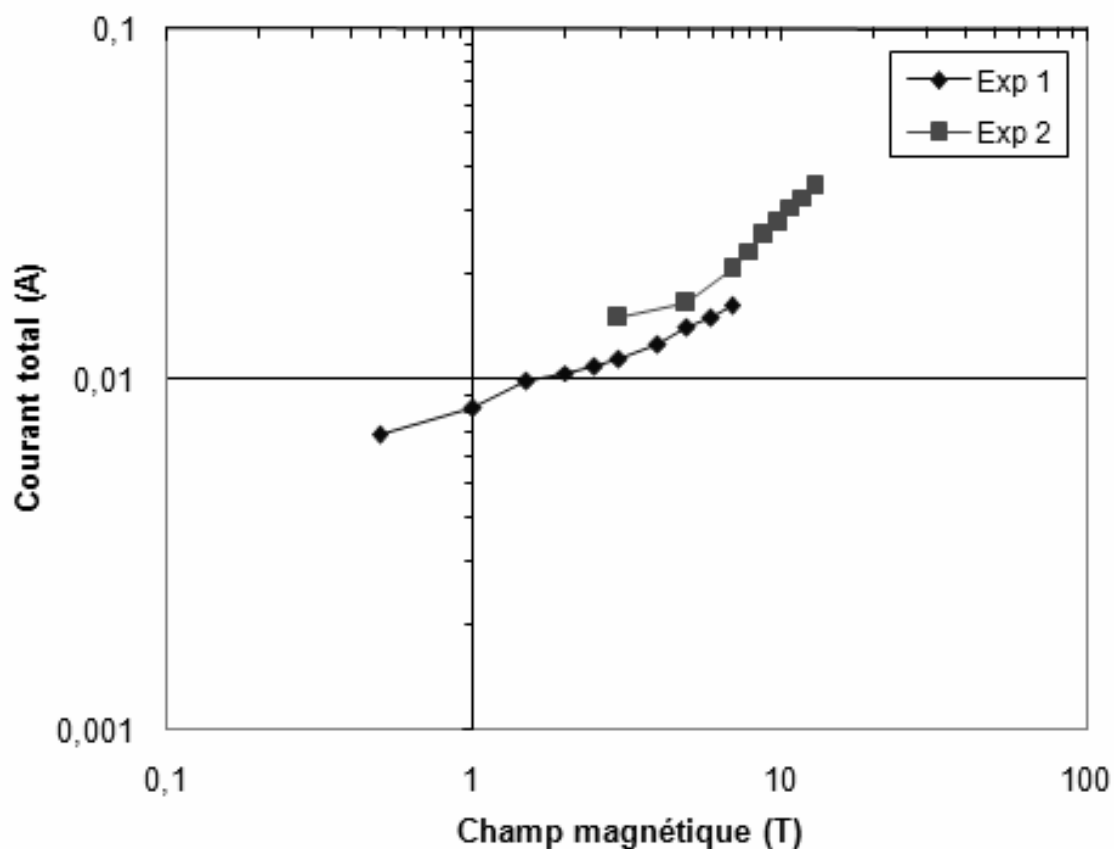


Figure 2.40 – Evolution du courant limite cathodique en fonction du champ magnétique pour une concentration en  $\text{Fe}^{\text{III}}$  de 25 mM, dans le canal de 25 mm de large

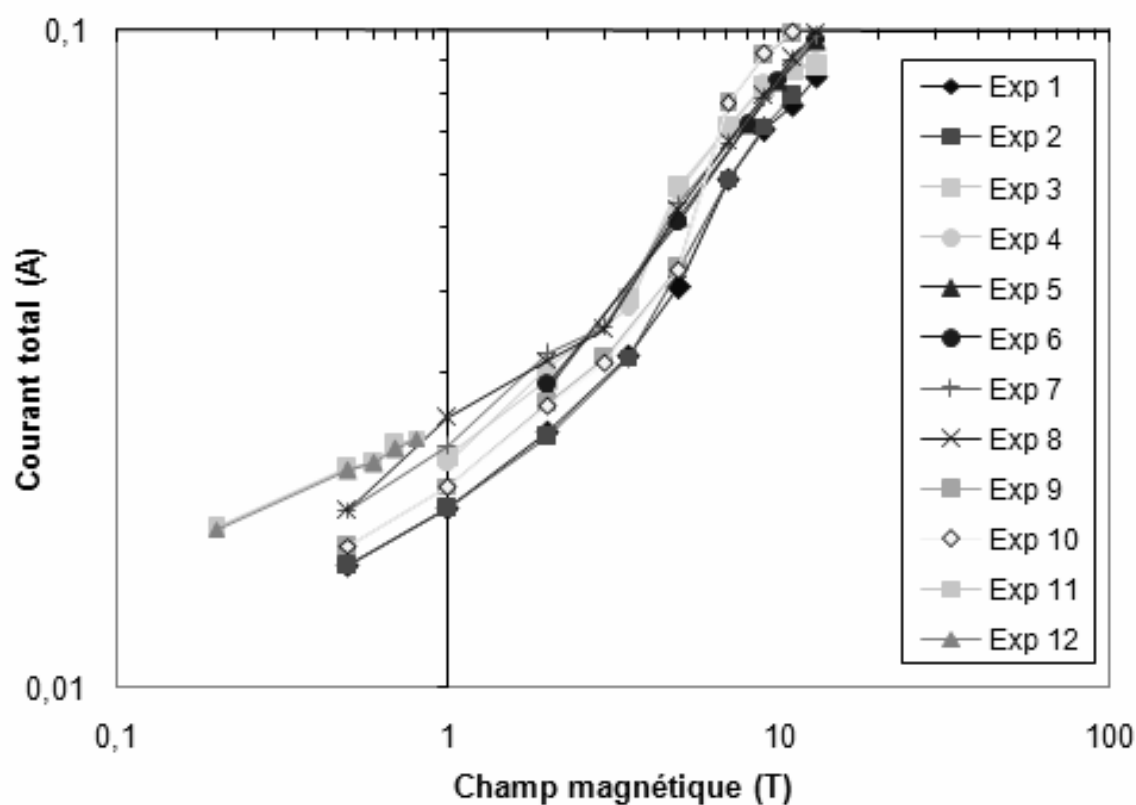


Figure 2.41 – Evolution du courant limite cathodique en fonction du champ magnétique pour une concentration en  $\text{Fe}^{\text{III}}$  de 50 mM, dans le canal de 25 mm de large

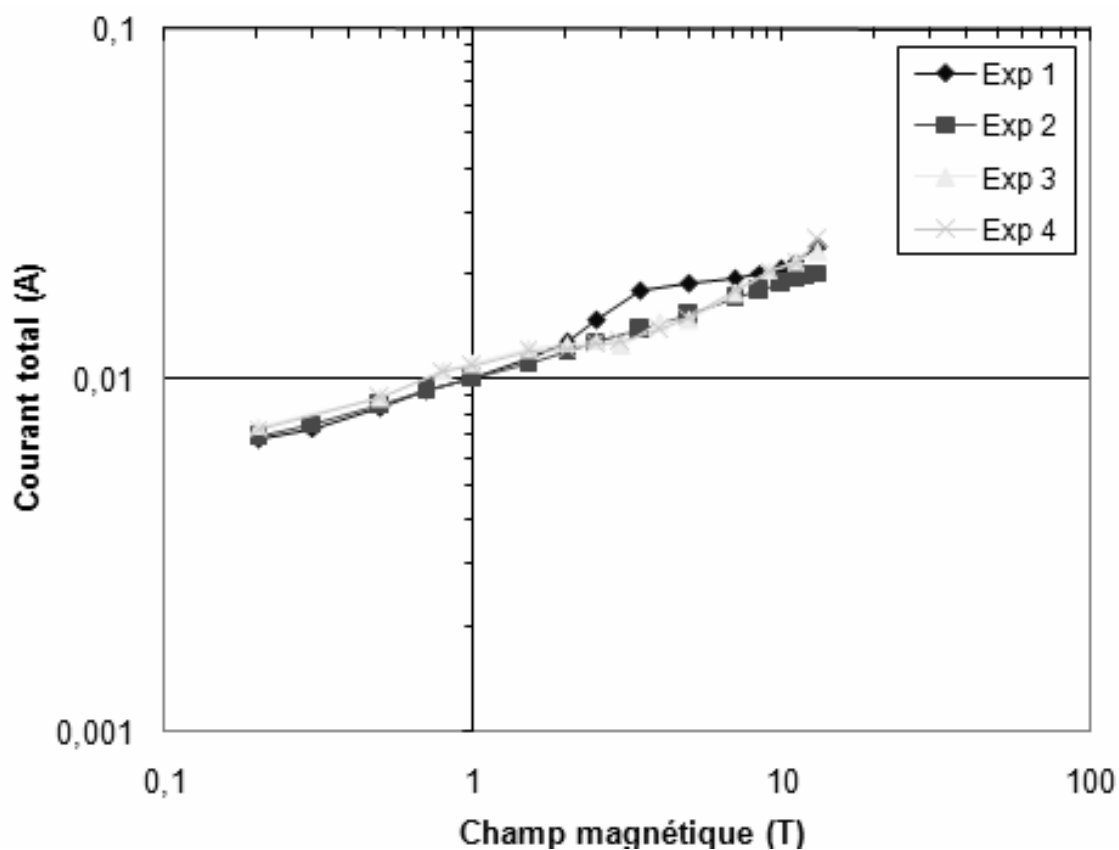


Figure 2.42 – Evolution du courant limite cathodique en fonction du champ magnétique pour une concentration en  $\text{Fe}^{\text{III}}$  de 25 mM, dans le canal de 12 mm de large

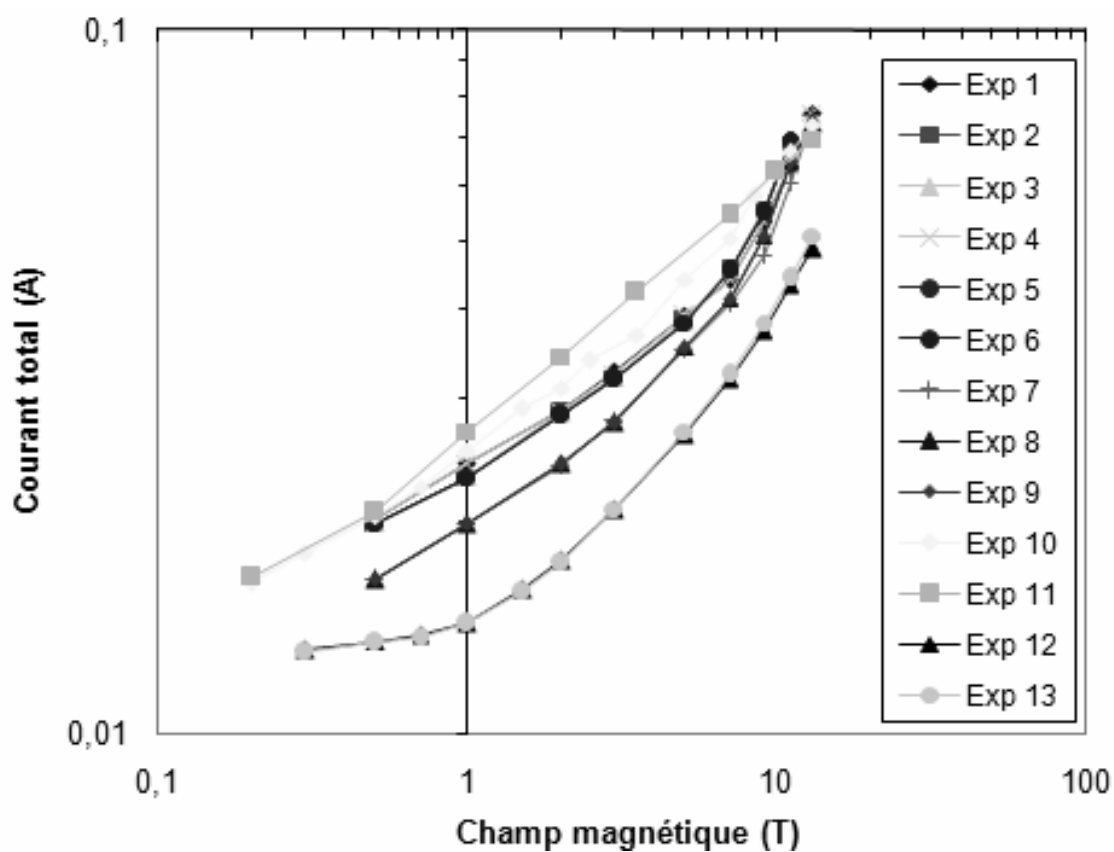


Figure 2.43 – Evolution du courant limite cathodique en fonction du champ magnétique pour une concentration en  $\text{Fe}^{\text{III}}$  de 50 mM, dans le canal de 12 mm de large

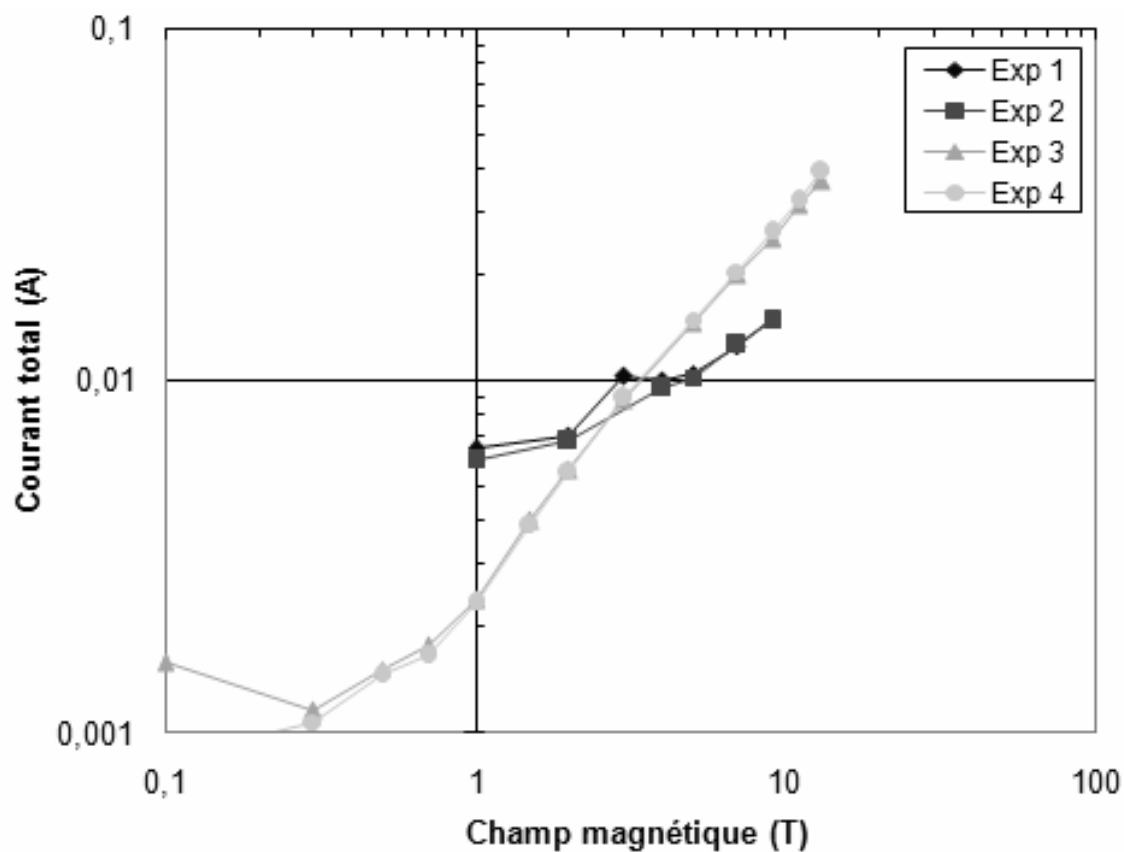


Figure 2.44 – Evolution du courant limite cathodique en fonction du champ magnétique pour une concentration en  $\text{Fe}^{\text{III}}$  de 25 mM, dans le canal de 1 mm de large

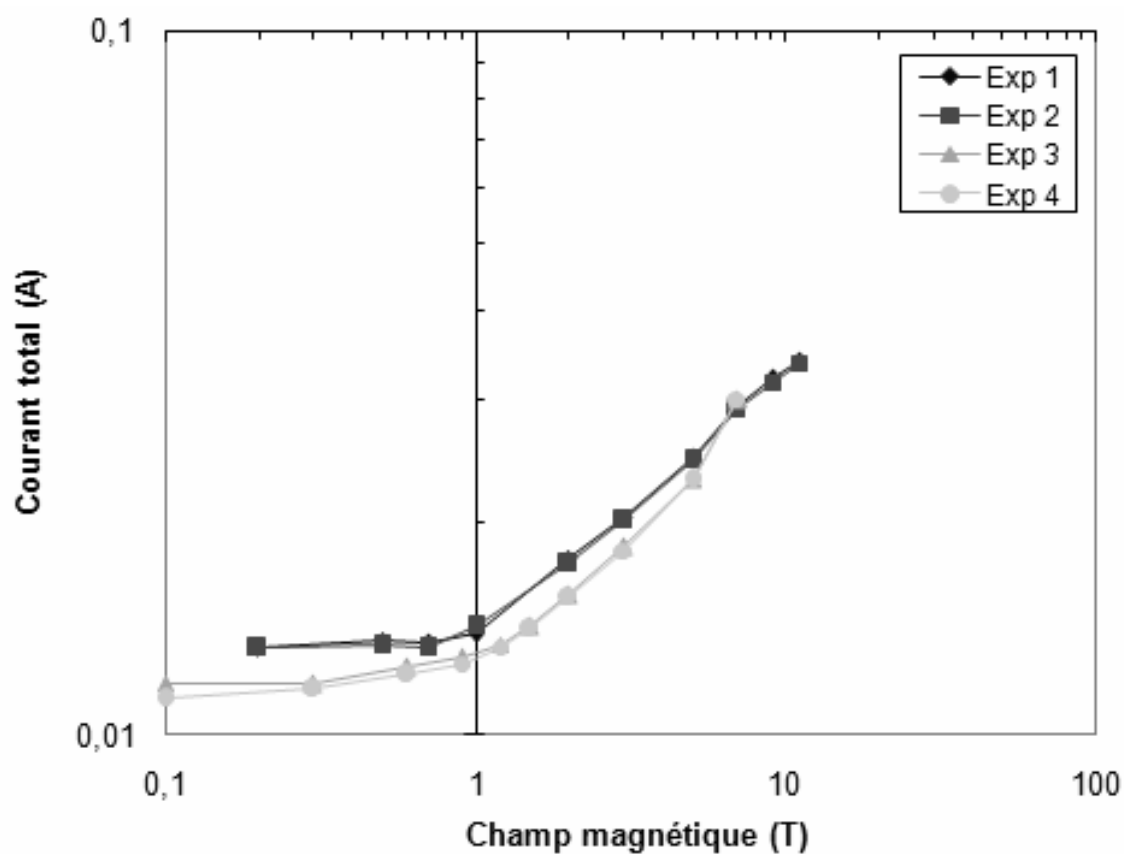


Figure 2.45 – Evolution du courant limite cathodique en fonction du champ magnétique pour une concentration en  $\text{Fe}^{\text{III}}$  de 50 mM, dans le canal de 1 mm de large

## Adimensionnalisation

Les courbes de courant limite cathodique ont été adimensionnalisées suivant le même principe que les courbes de courant limite anodique au paragraphe précédent. A la différence des courbes en régime anodique, ici les courbes pour le canal large et le canal moyen n'ont pas pu être regroupées sur le même graphe car elles présentaient des différences trop importantes, particulièrement la valeur du champ magnétique correspondant au changement de pente. Les résultats sont donc présentés par largeur de canal.

### Canal large

La Figure 2.46 montre un comportement pour le courant limite cathodique comparable à celui de courant limite anodique. Pour un champ magnétique inférieur à 4 T, l'évolution du courant est en  $B^{1/3}$ , loi largement admise pour ce type de configuration. Pour un champ magnétique plus intense, la pente se modifie en  $B^{2/3}$ .

La Figure 2.47 présente les mêmes courbes pour une concentration en ferricyanure deux fois moindre. Dans ce cas, il existe aussi une évolution en  $B^{1/3}$  pour les champs magnétiques faibles, mais elle est valable jusqu'à des champs magnétiques plus forts (7 T). Pour des champs magnétiques plus intenses, la loi est différente des lois précédemment rencontrées pour ces valeurs de champs, mais comme une seule expérience a été réalisée dans cette configuration, ce résultat serait à confirmer par d'autres expériences.

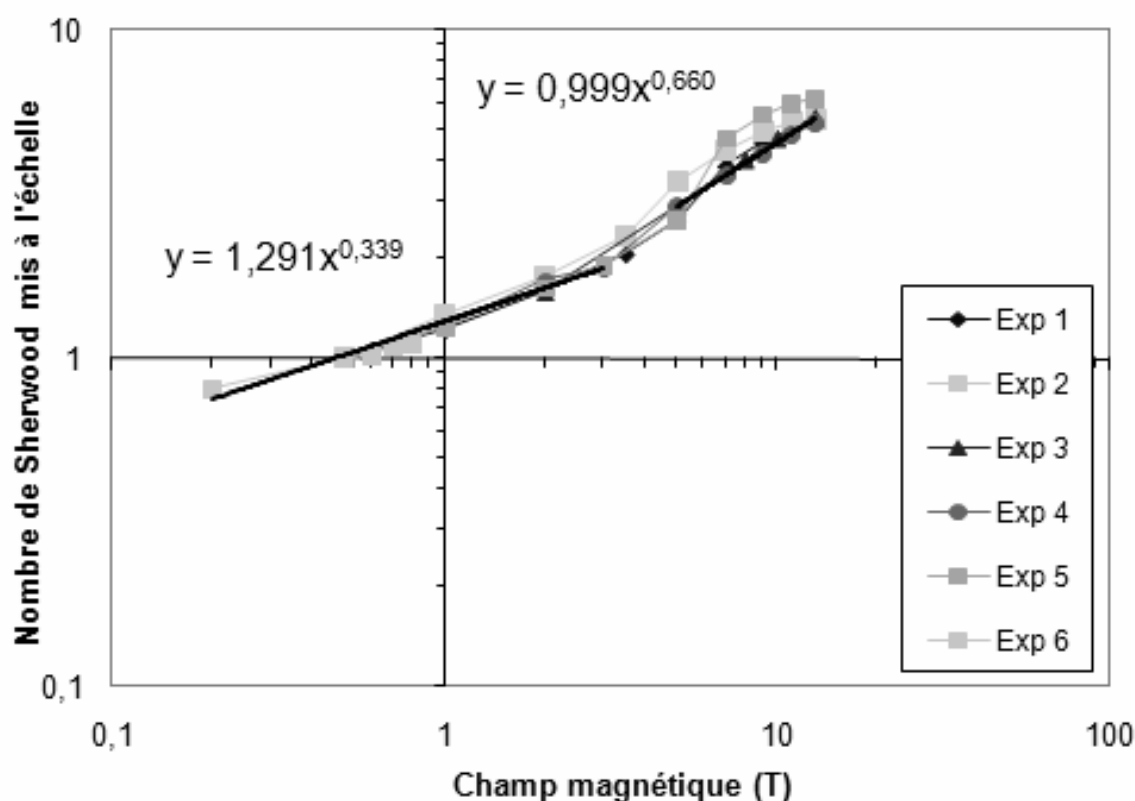


Figure 2.46 – Evolution du nombre de Sherwood cathodique mis à l'échelle en fonction du champ magnétique pour une concentration en  $\text{Fe}^{\text{III}}$  de 50 mM, dans le canal de 25 mm de large

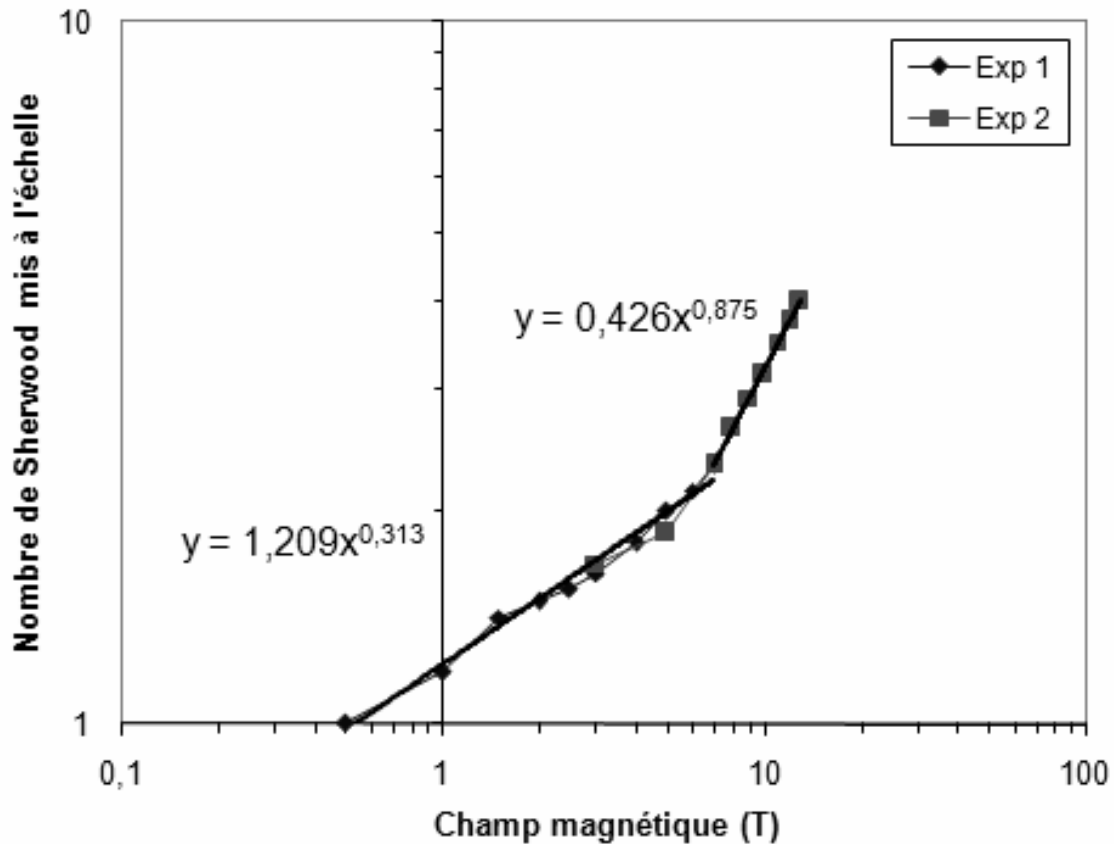


Figure 2.47 – Evolution du nombre de Sherwood cathodique mis à l'échelle en fonction du champ magnétique pour une concentration en  $\text{Fe}^{\text{III}}$  de 25 mM, dans le canal de 25 mm de large

### Canal moyen

La Figure 2.48 montre un comportement du courant limite cathodique pour une concentration en ferricyanure de 50 mM avec une allure comparable aux résultats trouvés pour le canal large, avec les deux lois pour les champs faibles et les champs forts. Cependant, le champ pour lequel a lieu ici la transition (7 T) est une valeur plus élevée que pour le canal large. Pour une concentration de 25 mM (Figure 2.49), cette transition n'est pas visible, même pour le champ magnétique le plus élevé atteignable (13 T). Sur toute la plage de champs étudiée, la loi reste en  $B^{1/3}$ .

Si la conjecture proposée au paragraphe précédent – augurant que le changement de pente correspondrait à une transition de l'écoulement vers un régime turbulent – s'avérait exacte, elle pourrait expliquer l'augmentation de la valeur du champ magnétique correspondant à cette transition pour une concentration en espèce électroactive plus faible ou pour une largeur de canal plus faible. En effet, ces deux modifications des conditions expérimentales tendent à réduire le nombre de Reynolds de l'écoulement – cf. équation (2.29) – dont le dépassement d'une valeur critique est responsable de la transition vers un régime turbulent.

$$Re = \frac{Vh}{\nu} \quad (2.29)$$

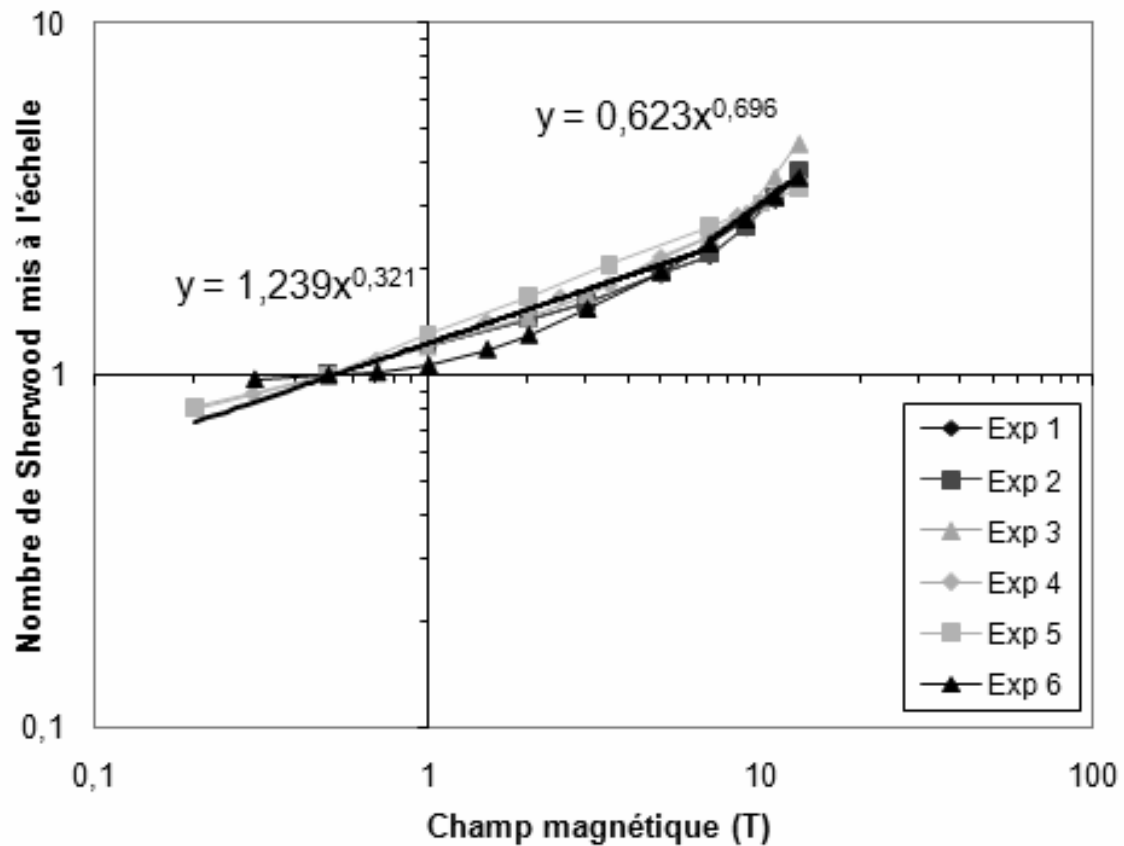


Figure 2.48 – Evolution du nombre de Sherwood cathodique mis à l'échelle en fonction du champ magnétique pour une concentration en  $\text{Fe}^{\text{III}}$  de 50 mM, dans le canal de 12 mm de large

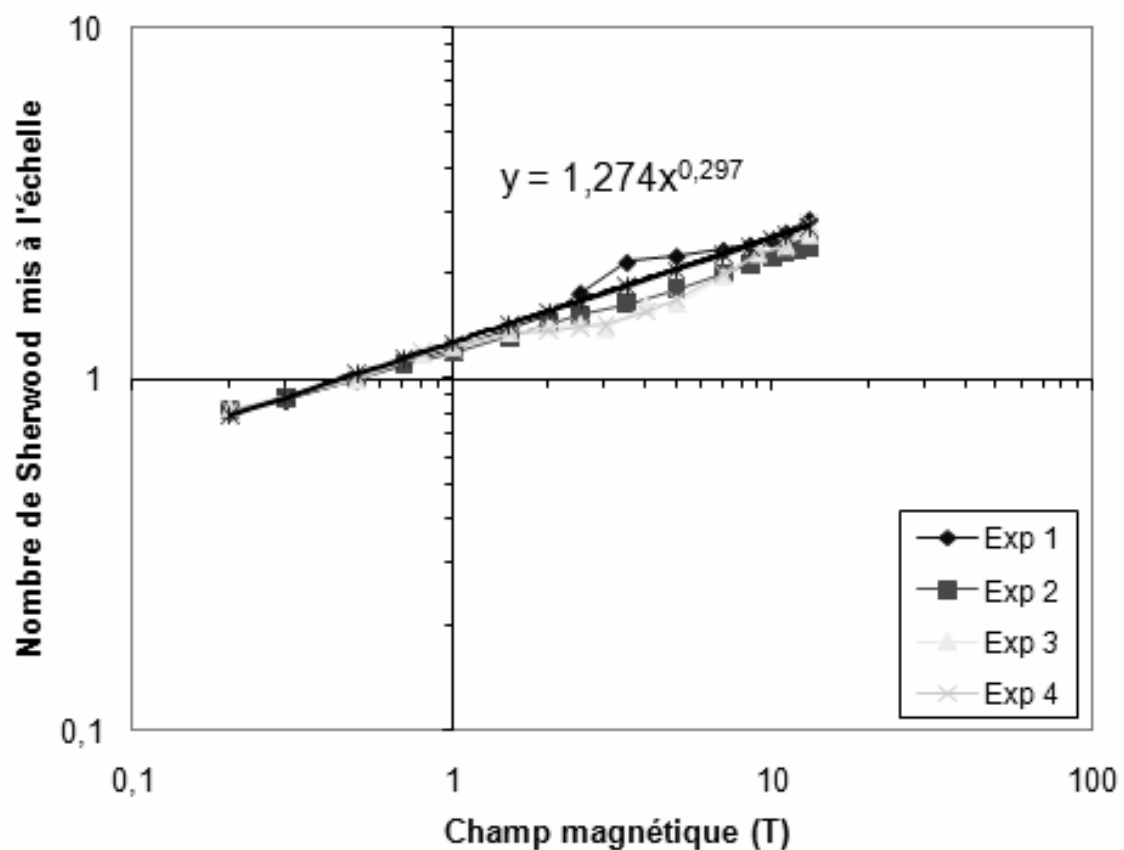


Figure 2.49 – Evolution du nombre de Sherwood cathodique mis à l'échelle en fonction du champ magnétique pour une concentration en  $\text{Fe}^{\text{III}}$  de 25 mM, dans le canal de 12 mm de large

où  $V$  est une vitesse caractéristique de l'écoulement,  $h$  la largeur du canal et  $\nu$  la viscosité cinématique de la solution.

Une concentration plus faible en espèce électroactive diminue le courant limite de diffusion, ce qui a pour effet de réduire la force de Lorentz, responsable de la convection forcée de la solution dans le canal. Ceci entraîne une réduction de la vitesse de l'écoulement et par conséquent du nombre de Reynolds. La diminution de la largeur du canal entraîne aussi directement une diminution du nombre de Reynolds. Ces effets vont donc bien dans le sens d'une transition vers la turbulence pour expliquer le changement de pente des courbes précédentes.

### Canal étroit

Dans le cas du canal étroit, de même que pour les courants anodiques, seules les valeurs de champ magnétique correspondant à la partie ascendante des courbes ont été prises en compte. Les comportements du transfert de matière pour les deux concentrations utilisées (25 et 50 mM) semblant analogues, les courbes correspondant à ces deux valeurs de concentrations ont été portées sur le même graphe (Figure 2.50). Comme précédemment, elles ont été mises à la même échelle :

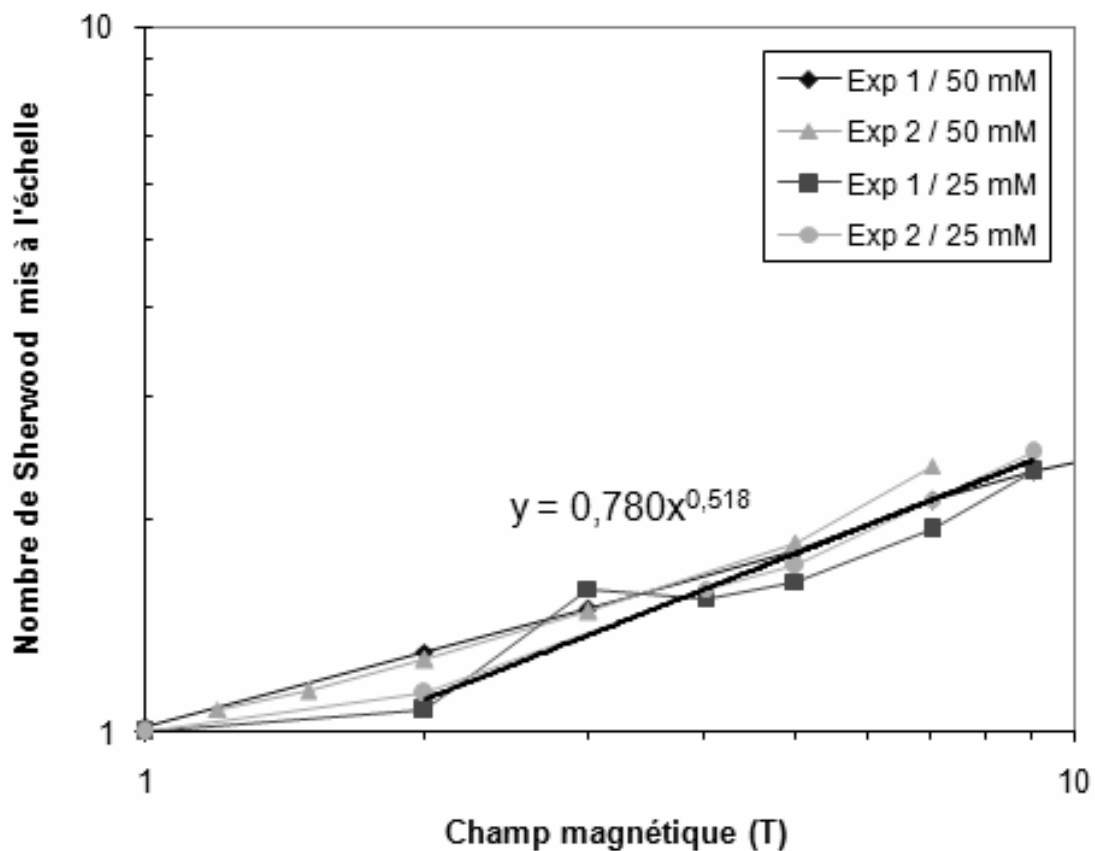


Figure 2.50 – Evolution du nombre de Sherwood cathodique mis à l'échelle en fonction du champ magnétique pour des concentrations en  $\text{Fe}^{\text{III}}$  de 25 et 50 mM, dans le canal de 1 mm de large



La médiane des pentes de la figure précédente pour des champs magnétiques supérieurs à 2 T (valeur du champ pour laquelle la convection forcée semble avoir pris vraiment le dessus sur la convection naturelle) est proche de la loi de comportement en  $B^{1/2}$  qui caractérise les écoulements engendrés par les forces électromagnétiques dans un canal de faible épaisseur. Ces résultats confortent ceux trouvés pour les courants anodiques.

Après l'étude du courant total circulant dans les électrodes, la répartition de ce courant va être étudiée, grâce aux microélectrodes implantées à la surface de l'électrode de travail.

#### 2.2.4 Etude de la répartition du courant dans l'électrode

Le principe de fonctionnement des microélectrodes pour la mesure de courants locaux a été exposé dans le paragraphe 2.1.5. Les quatre microélectrodes implantées sur l'axe de l'électrode de travail permettent d'obtenir un profil de la répartition du courant dans cette électrode. Les mesures issues des microélectrodes sont exposées dans ce paragraphe, pour chaque largeur de canal et en régimes anodique et cathodique. Toutes ces mesures ont été réalisées avec des concentrations en ferri/ferrocyanure de 50/57 mM.

Les Figures 2.51 et 2.52 donnent les mesures des microélectrodes, respectivement, en mode anodique et cathodique, pour le canal large. Les Figures 2.53 et 2.54 présentent les mêmes mesures pour le canal moyen ; de même pour les Figures 2.55 et 2.56 avec le canal étroit.

La première observation, valable pour toutes les figures, est que la densité de courant est très élevée près du bord d'attaque de l'électrode et décroît en allant vers le bord de fuite. En effet, les conditions expérimentales font que pour toutes les figures en mode anodique, la force de Lorentz induit un écoulement de la gauche vers la droite, et en mode cathodique un écoulement de la droite vers la gauche. Ce type de répartition est caractéristique d'une distribution tertiaire de courant pour les électrodes [7]. Cette distribution de courant se retrouve toujours en régime limite de diffusion. Elle ne suppose plus – contrairement aux distributions primaire et secondaire – que les surtensions de concentration (dus à la résistance au transfert de matière à l'électrode) sont négligeables. Cette distribution est la plus complexe à résoudre, analytiquement ou numériquement, du fait des effets géométriques et des couplages avec l'hydrodynamique. Ce type de répartition du courant est dû au fait que la couche limite de diffusion est en cours de développement le long de l'électrode (pour les trois largeurs de canal), et d'épaisseur théorique nulle au niveau du bord d'attaque de l'électrode. Le courant limite local étant inversement proportionnel à l'épaisseur de la couche limite diffusionnelle (voir l'équation 1.21), il est théoriquement infini au bord d'attaque de l'électrode et décroît le long de celle-ci.

La Figure 2.52 présente une particularité : pour les champs magnétiques assez élevés, il arrive que le courant au niveau de la deuxième microélectrode (dans le sens de l'écoulement) soit plus élevé qu'au niveau de la première électrode. Ce phénomène sera expliqué par les résultats des simulations numériques, permettant d'accéder à la vitesse de l'écoulement en tout point du canal. Pour des champs assez élevés, il y a formation d'une recirculation le long des électrodes, à cause de l'effet de succion engendré dans le canal par

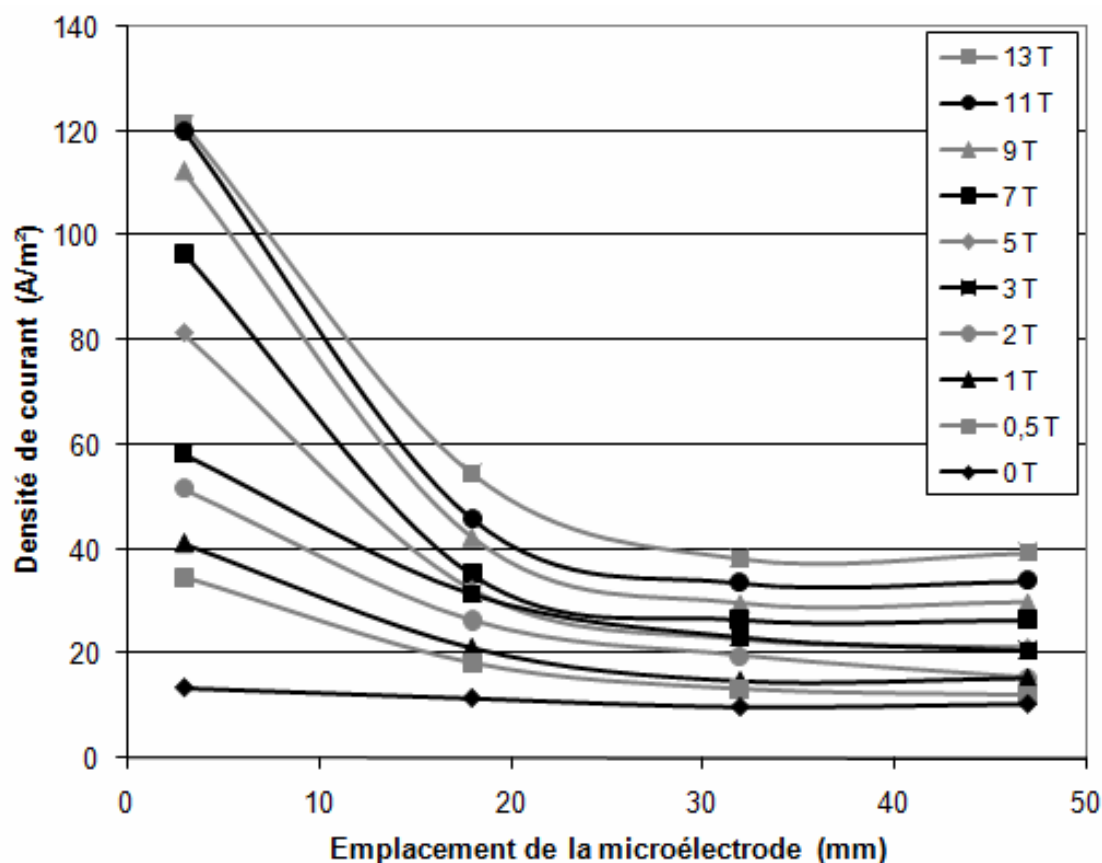


Figure 2.51 – Evolution de la densité de courant anodique traversant les microélectrodes pour différentes valeurs de champ magnétique pour une concentration en  $Fe^{II}$  de 57 mM, canal de 25 mm

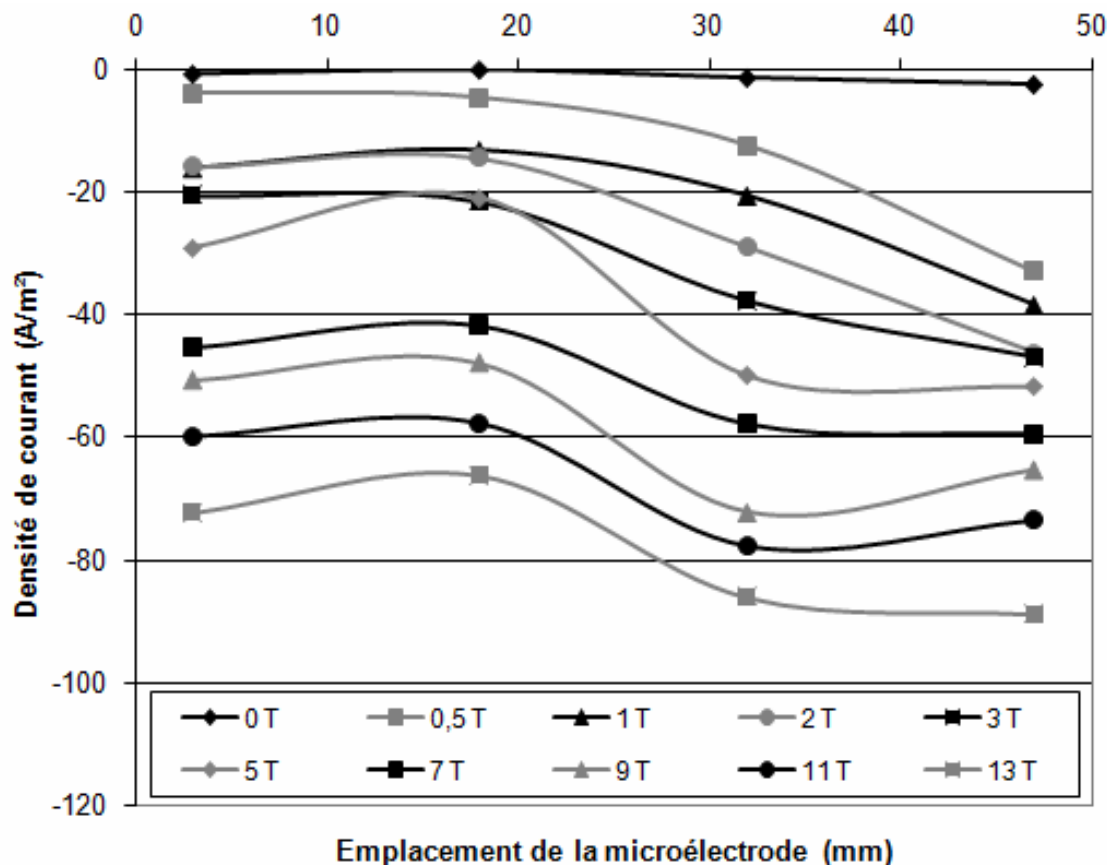


Figure 2.52 – Evolution de la densité de courant cathodique traversant les microélectrodes pour différentes valeurs de champ magnétique pour une concentration en  $Fe^{III}$  de 50 mM, canal de 25 mm

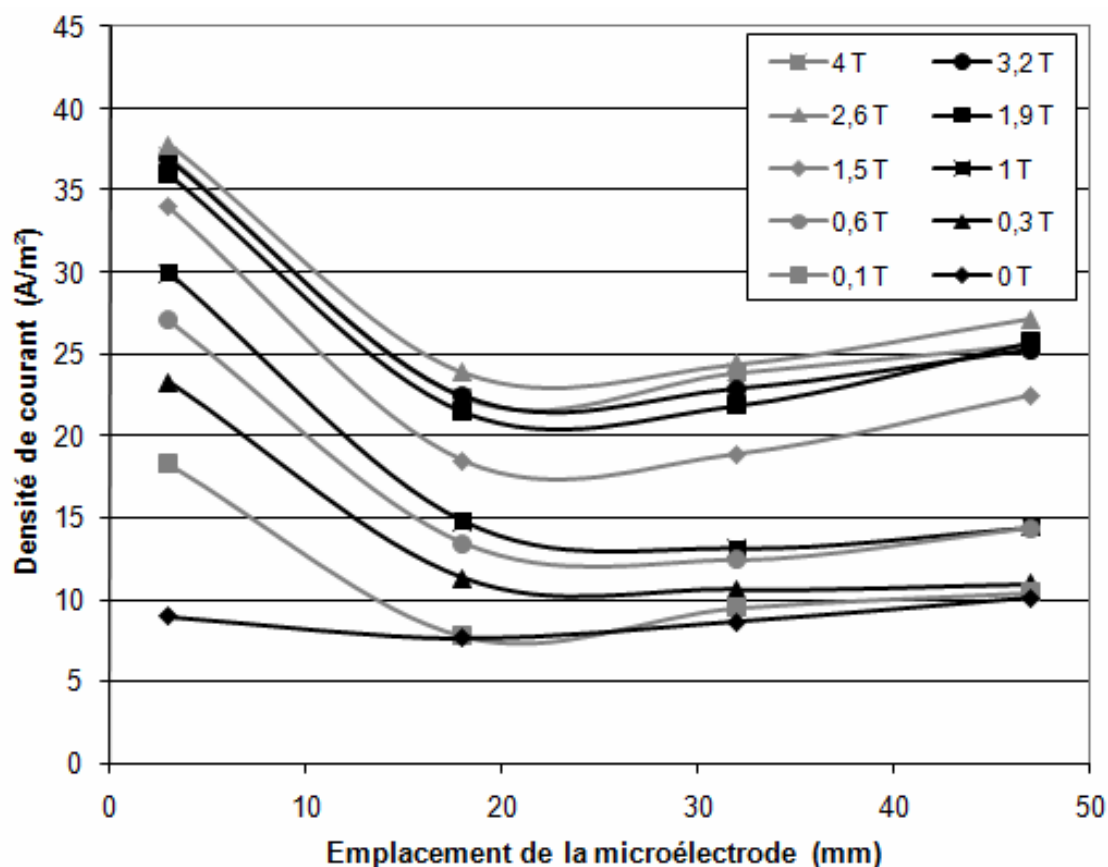


Figure 2.53 – Evolution de la densité de courant anodique traversant les microélectrodes pour différentes valeurs de champ magnétique pour une concentration en  $Fe^{II}$  de 57 mM, canal de 12 mm

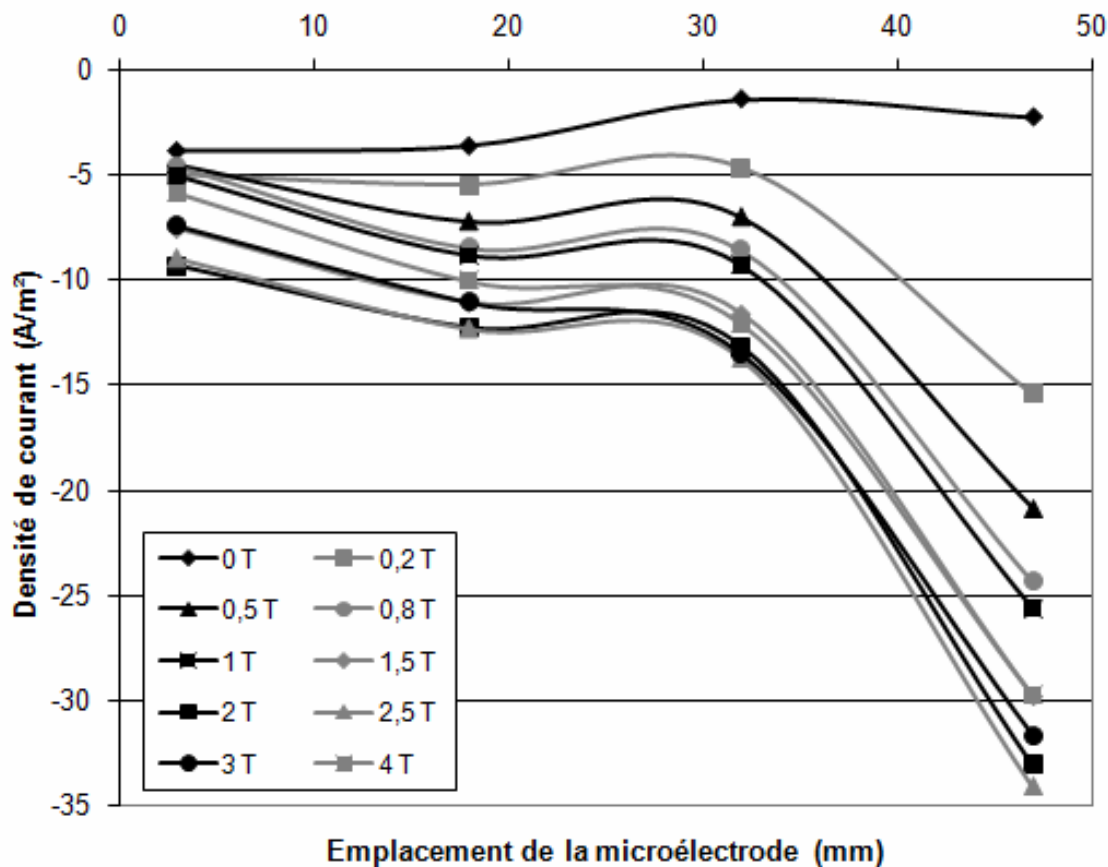


Figure 2.54 – Evolution de la densité de courant cathodique traversant les microélectrodes pour différentes valeurs de champ magnétique pour une concentration en  $Fe^{III}$  de 50 mM, canal de 12 mm

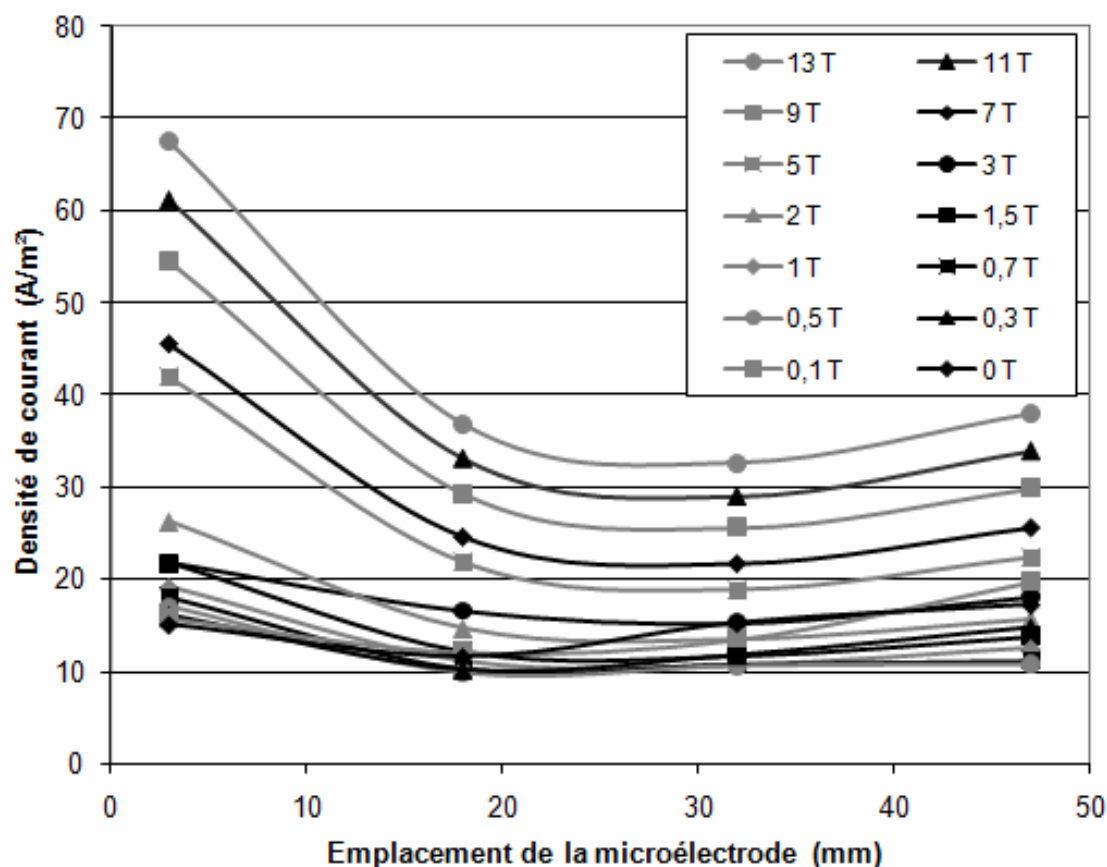


Figure 2.55 – Evolution de la densité de courant anodique traversant les microélectrodes pour différentes valeurs de champ magnétique pour une concentration en  $Fe^{II}$  de 57 mM, canal de 1 mm

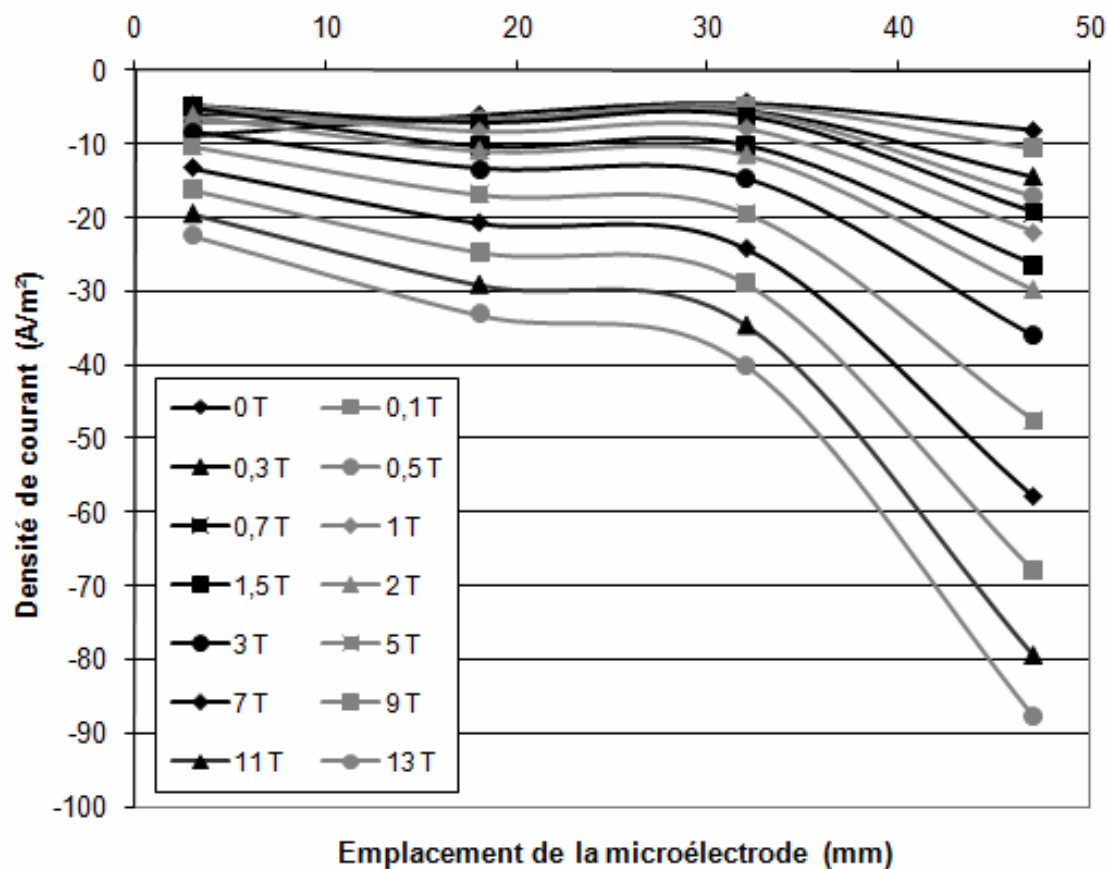


Figure 2.56 – Evolution de la densité de courant cathodique traversant les microélectrodes pour différentes valeurs de champ magnétique pour une concentration en  $Fe^{III}$  de 50 mM, canal de 1 mm

le champ magnétique. Cet effet est d'autant plus important que le canal est large, ce qui augmente l'angle maximal du vecteur vitesse avec lequel le fluide peut entrer dans le canal. Cette recirculation améliore le brassage de la solution sur environ la première moitié de la longueur de l'électrode, ce qui induit la présence d'un maximum de densité de courant local dans cette première moitié.

Une explication de l'absence de ce phénomène dans le canal large en mode anodique (Figure 2.51) pourrait se trouver au niveau de la longueur du bord d'attaque isolant se trouvant avant l'électrode (voir Figure 2.3.a). Le bord d'attaque plus long du côté où le fluide entre en mode anodique réduit l'angle maximal avec lequel le fluide peut rentrer dans le canal et amoindrit donc la possibilité de formation d'une recirculation.

La répartition du courant dans l'électrode de travail une fois moyennée sur toute sa longueur doit permettre de retrouver le courant moyen circulant dans l'électrode qui est mesuré directement et qui a été étudié dans les paragraphes précédents. Cependant, une simple moyenne des valeurs de densités de courant mesurées au niveau des quatre microélectrodes n'a pas permis de retrouver les mêmes lois de comportement que précédemment. La répartition des  $\mu$ -électrodes utilisées ici ne permet donc pas d'accéder avec précision à la répartition du courant dans la totalité de l'électrode ; en particulier, à proximité du bord d'attaque, la densité de courant évolue très fortement sur une distance très courte et il est impossible de rendre compte de cette évolution avec les microélectrodes réparties comme actuellement. En l'état, les microélectrodes permettent d'obtenir seulement quelques valeurs ponctuelles de la densité de courant. Il est donc plus difficile de se faire une idée précise de la répartition globale du courant le long de l'électrode.

### 2.2.5 Etude des frottements pariétaux

Le principe des mesures de frottements pariétaux avec les microélectrodes a été exposé dans le paragraphe 2.1.5. Les quatre microélectrodes implantées sur l'axe de l'électrode de travail permettent d'obtenir un profil de la répartition des frottements pariétaux au niveau de cette électrode. Les mesures issues des microélectrodes et traitées selon la méthode donnée au paragraphe 2.1.5 pour aboutir aux contraintes pariétales sont exposées dans ce paragraphe. Un seul cas a été étudié pour aboutir aux frottements pariétaux, il s'agit du canal étroit, avec des concentrations en ferri/ferrocyanure de 25/125 mM et en régime limite anodique pour l'électrode de travail. Pour ce type de mesures, les microélectrodes sont placées en régime limite cathodique. Les résultats sont regroupés dans la Figure 2.57, pour plusieurs valeurs de champ magnétique.

Ces mesures montrent que le champ magnétique a une action sur la contrainte pariétale au niveau des électrodes. Cet effet est dû à la convection induite par le champ qui entraîne la solution dans le canal.

Pour ce qui est de sa répartition, la contrainte pariétale est très forte à l'entrée du canal, puis diminue au centre de celui et augmente un peu en s'approchant du bord de fuite (la convection de la solution induite par le champ magnétique est ici de la gauche vers la droite).

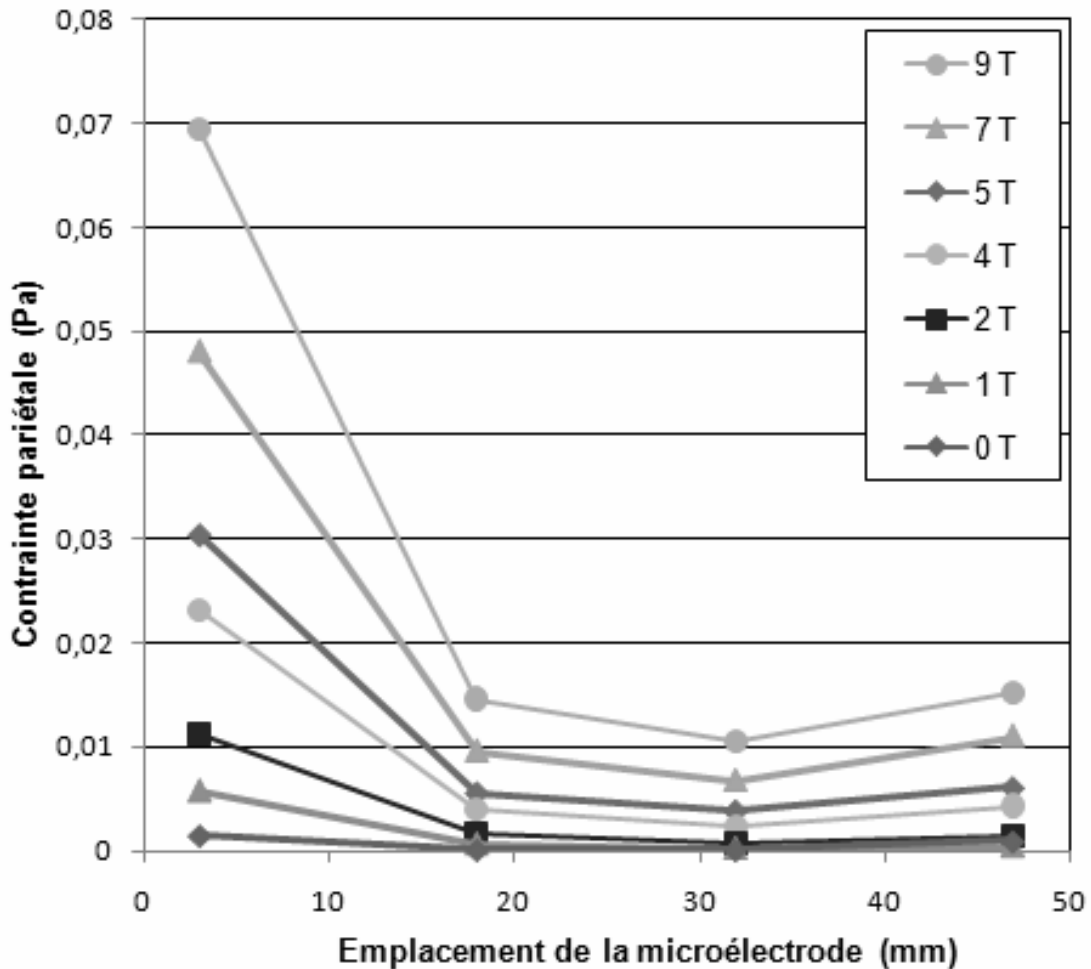


Figure 2.57 – Evolution de la contrainte pariétale  $\tau_w$  le long de l'électrode de travail, en régime limite anodique, pour des concentrations en  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$  de 25/125 mM, dans le canal de 1 mm de large, pour plusieurs paliers de champ magnétique

Les contraintes mesurées ici seront comparées avec les contraintes trouvées par simulation numérique.

### 2.2.6 Mesures de vitesse dans le canal MHD

Le principe des mesures de vitesse par le vélocimètre à ultrasons a été exposé au paragraphe 2.1.4. Cette technique permet de mesurer quasiment en continu la projection de la vitesse de la solution suivant l'axe du faisceau d'ultrasons. Lors des expériences réalisées, la sonde projetant le faisceau a été placée en face du centre de l'entrée du canal, de manière à avoir un faisceau d'ultrasons parallèle à l'axe du canal et le traversant en son centre.

Le canal utilisé pour les mesures de vitesse est le plus large. En effet, le faisceau d'ultrasons a un diamètre de 5 mm au niveau de la sonde, mais il s'élargit avec un angle de  $2,3^\circ$  et atteint un diamètre de 10 mm au milieu du canal et de 15 mm après avoir traversé tout le cylindre. Les canaux de 1 et 12 mm de large étaient donc trop étroits pour que les

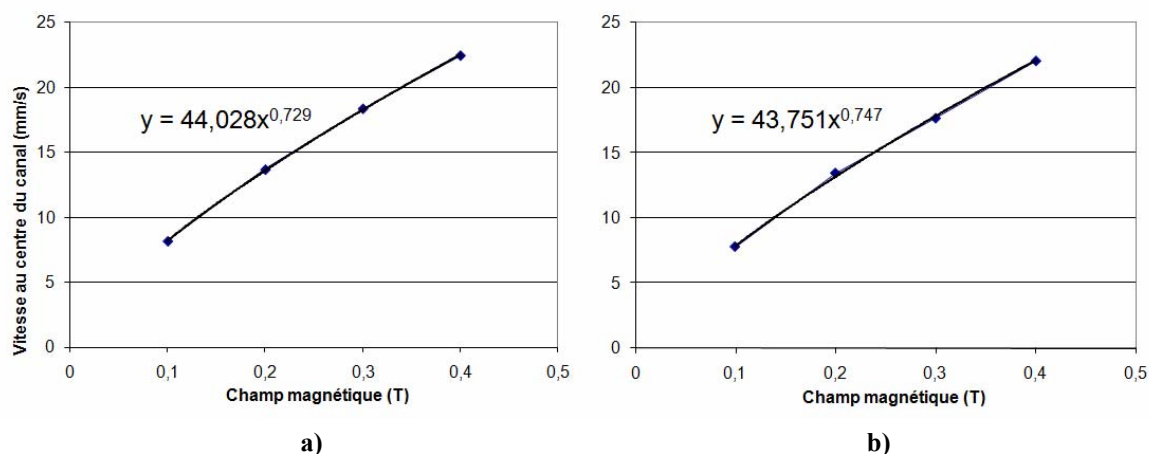
vitesse mesurées puissent être considérées vraiment comme étant au centre du canal.

Les mesures de vitesse ont été réalisées avec une solution de ferri/ferrocyanure de concentrations 50/57 mM. Les premières expériences ont été effectuées au LEGI, dans un solénoïde pouvant atteindre un champ magnétique de 0,4 T. D'autres expériences ont ensuite été conduites au LCMI où le champ maximum atteignable est de 6,5 T. Les résultats de ces deux expériences sont exposés ci-après.

Les résultats des mesures de vitesse effectués au LEGI sont regroupés dans les Figures 2.58 et 2.59. La Figure 2.59 montre les profils de vitesse sur l'axe du canal mesurés par la sonde à ultrasons. Le cylindre contenant la solution est symbolisé aux extrêmes gauche et droite de la figure, l'emplacement des électrodes est figuré au dessus et en dessous des profils et le sens de l'écoulement est indiqué par les flèches pour chaque sens de branchement des électrodes.

Les profils pourront être comparés aux profils trouvés numériquement dans la dernière partie. Cependant leurs allures semblent logiques : une vitesse axiale s'annulant au niveau des parois du cylindre, augmentant doucement en entrée du canal à cause de l'effet de succion engendré par la force de Lorentz, une vitesse quasi constante dans tout le canal pour assurer la conservation du débit, et un jet en sortie du canal arrêté par le cylindre (en fait il est dévié sur les côtés, mais cela ne peut pas se voir sur les vitesses axiales).

Les vitesses, constantes dans le canal pour chaque valeur de champ magnétique, ont été regroupées et tracées en fonction de la valeur du champ magnétique dans la Figure 2.58. Les lois trouvées ici, de l'ordre de  $B^{3/4}$ , sont un peu différentes des lois théoriques qui sont en  $B^{2/3}$  [23]. Une explication de ce résultat pourrait venir de la configuration hydrodynamique de la cellule. En effet, pour ces expériences, l'amont et l'aval de la cellule ne sont pas dégagés et ouverts comme ce qui est pris en compte pour les études théoriques. Le fluide sortant de la cellule est ici projeté contre les parois du cylindre qui le font revenir à l'amont du canal. Ce système de recirculation a peut-être un effet d'augmentation de la vitesse par entraînement, ce qui expliquerait la loi d'ordre un peu supérieure trouvée ici.



**Figure 2.58 – Evolution de la vitesse axiale au centre du canal, pour des concentrations en  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$  de 50/57 mM, dans le canal de 25 mm de large, pour un champ magnétique jusqu'à 0,4 T**  
**a) en régime limite anodique   b) en régime limite cathodique**

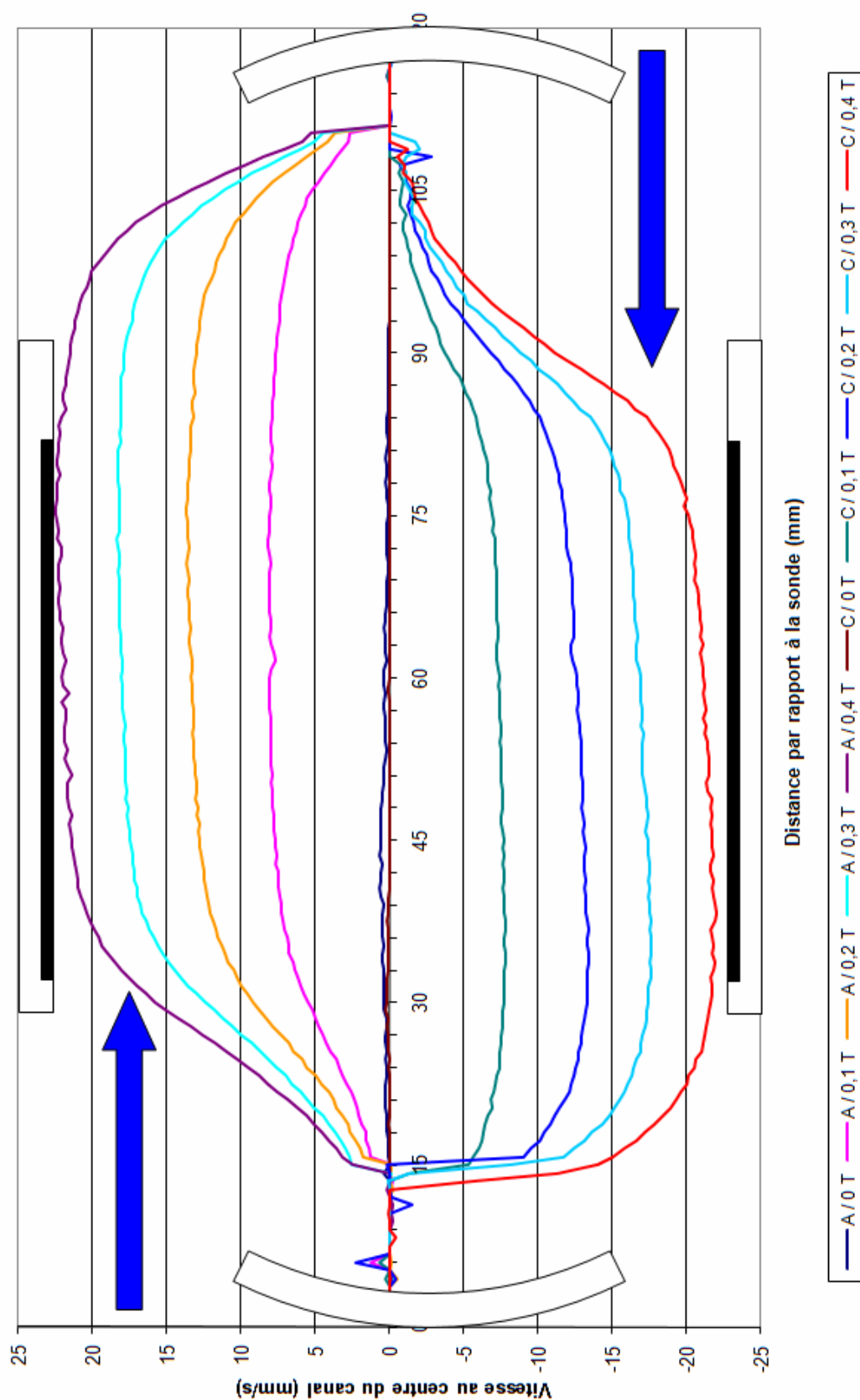


Figure 2.59 – Profils de vitesse sur l'axe du canal en régimes anodique et cathodique, concentrations en  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$  de 50/57 mM, dans le canal de 25 mm de large, pour un champ magnétique jusqu'à 0,4 T



Les résultats des mesures de vitesse effectués au LCMI sont regroupés dans les Figures 2.60 à 2.63. La Figure 2.61 montre les profils de vitesse sur l'axe du canal mesurés par la sonde à ultrasons, en régime cathodique. Le cylindre contenant la solution est symbolisé aux extrêmes gauche et droite de la figure, l'emplacement des électrodes est figuré au dessus et en dessous des profils et le sens de l'écoulement est indiqué par la flèche.

Pour les champs magnétiques assez faibles, les courbes ont la même allure que les précédentes et le tracé de ces courbes en fonction de la valeur du champ (Figure 2.60) montre que l'évolution de la vitesse axiale au centre du canal suit bien la loi théorique en  $B^{2/3}$  jusqu'à  $2\text{ T}$ . Au-delà, les profils de vitesses deviennent moins lisses et commencent à présenter des pics de chute brutale de vitesse à certaines abscisses. Ce comportement est dû à une transition vers la turbulence de l'écoulement dans le canal. Des bouffées de fluide passent avec des vitesses aléatoires, ce qui a pour effet de perturber grandement les mesures de vitesses ; d'autant plus que l'écoulement vient vers la sonde. Ceci a pour conséquence que plus le point de mesure est près de la sonde, plus la mesure est perturbée par les bouffées de fluide venant de l'amont de l'écoulement.

A partir de  $2,5\text{ T}$ , les vitesses mesurées dans le canal ne sont donc pas fiables, ce qui est confirmé par la courbe de la Figure 2.60 pour laquelle les vitesses axiales pour des champs supérieurs à  $2\text{ T}$  semblent évoluer en  $B^{1/4}$ , avec de forts écarts par rapport à la loi moyenne, alors qu'une étude théorique de cet écoulement supposé turbulent donnerait une loi d'évolution pour la vitesse en  $B^{5/6}$ .

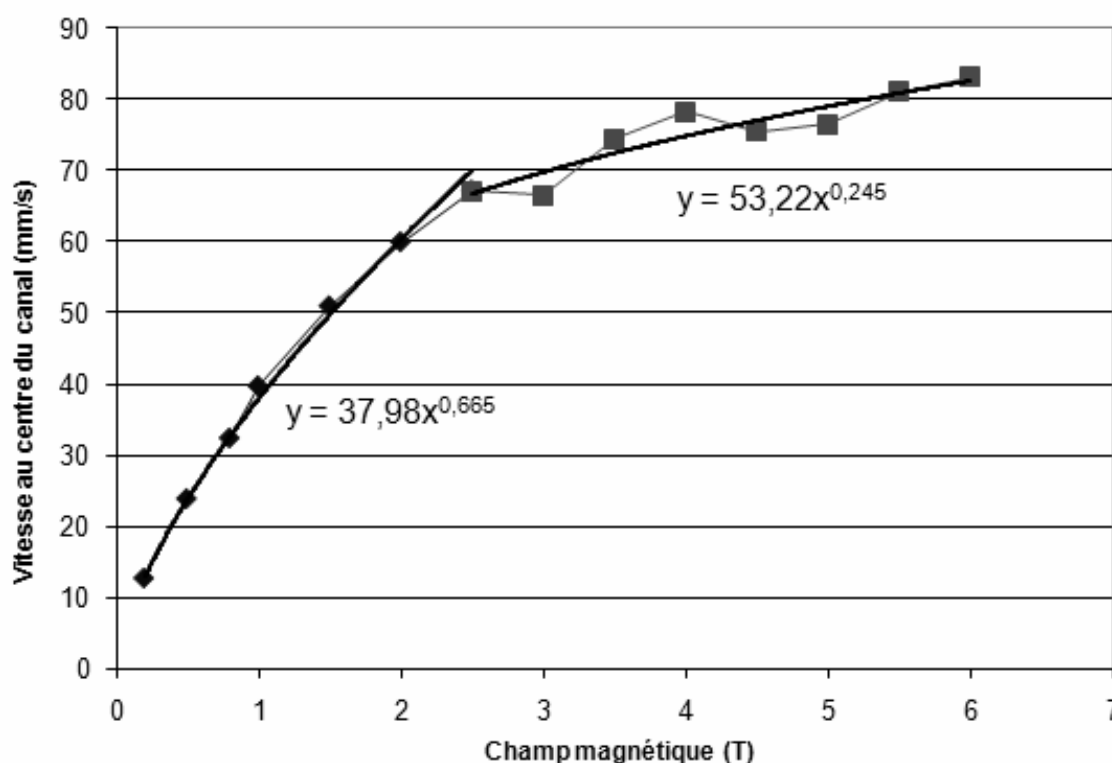


Figure 2.60 – Evolution de la vitesse axiale au centre du canal en régime cathodique, concentration en  $\text{Fe}^{\text{III}}$  de 50 mM, dans le canal de 25 mm de large, pour un champ magnétique jusqu'à 6 T

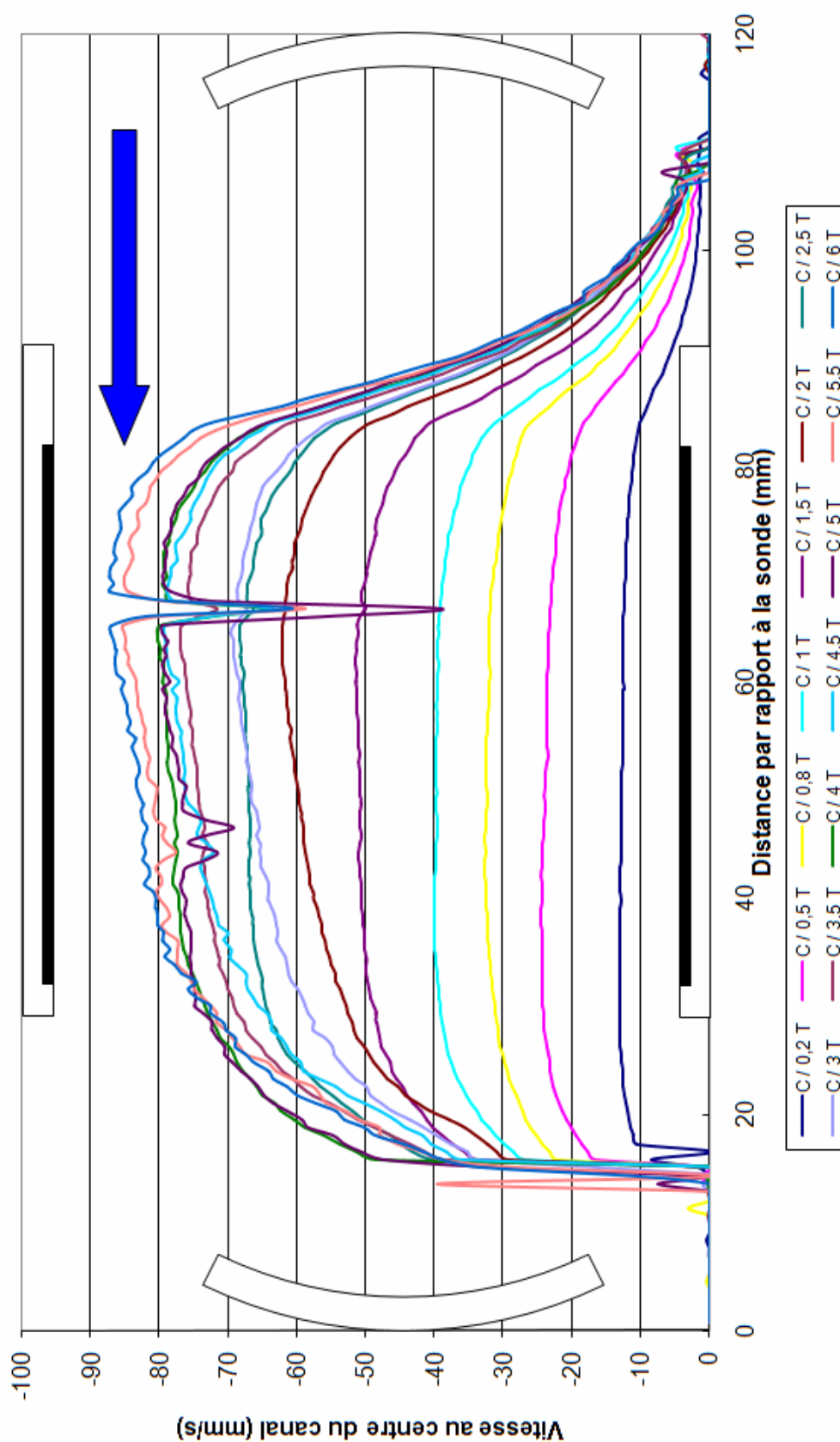


Figure 2.61 – Profils de vitesse sur l'axe du canal en régime cathodique, concentrations en  $\text{Fe}^{\text{III}}$  de 50 mM, dans le canal de 25 mm de large, pour un champ magnétique jusqu'à 6 T

Les résultats des mesures de vitesse en régime anodique effectués au LCMI sont regroupés dans les Figures 2.62 et 2.63. La Figure 2.63 montre les profils de vitesse sur l'axe du canal mesurés par la sonde à ultrasons. Les éléments de repère sont les mêmes qu'à la Figure 2.61.

Pour cette configuration, contrairement aux deux expériences précédentes, ce n'est pas la vitesse moyennée sur les 256 profils enregistrés qui a été tracée, mais la vitesse maximale mesurée sur tous les profils, à chaque point de mesure. Les profils présentés à la Figure 2.63 constituent donc une sorte d'enveloppe des mesures effectuées. Ce type de traitement a été choisi ici à cause des perturbations des mesures expliquées pour le régime anodique. Ces perturbations d'ordre hydrodynamique et de défaut de particules réfléchissant les ondes ultrasonores dans certains volumes de mesures engendrent plutôt des mesures sous-évaluées ou nulles que des mesures surévaluées. Le maximum de vitesse mesuré en chaque point sur l'ensemble des profils est donc ce qui reflète le mieux l'écoulement dans le canal. Ce type de traitement a été essayé pour les mesures en régime anodique, mais les résultats n'en ont pas été améliorés. Il a donc été choisi de garder les profils de vitesse moyennés dans ce cas.

La courbe de la Figure 2.62 n'a pas été tracée en calculant une vitesse moyenne dans le canal, vu les fortes fluctuations dans les vitesses mesurées après l'entrée du canal. Comme les perturbations sur les mesures de vitesse sont plus importantes vers l'aval de l'écoulement, il a été choisi une profondeur, assez proche de l'entrée du canal pour ne pas

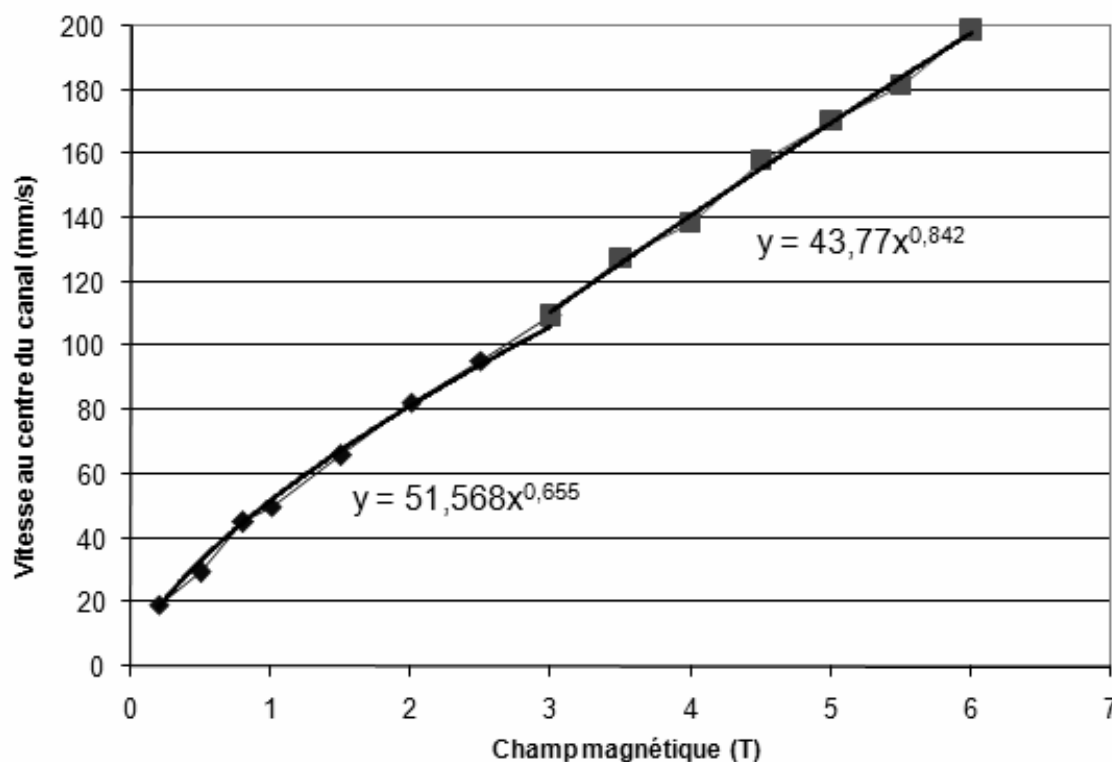


Figure 2.62 – Evolution de la vitesse axiale au centre du canal en régime anodique, concentration en  $\text{Fe}^{\text{II}}$  de 57 mM, dans le canal de 25 mm de large, pour un champ magnétique jusqu'à 6 T, à l'abscisse  $x = 37,5$  mm

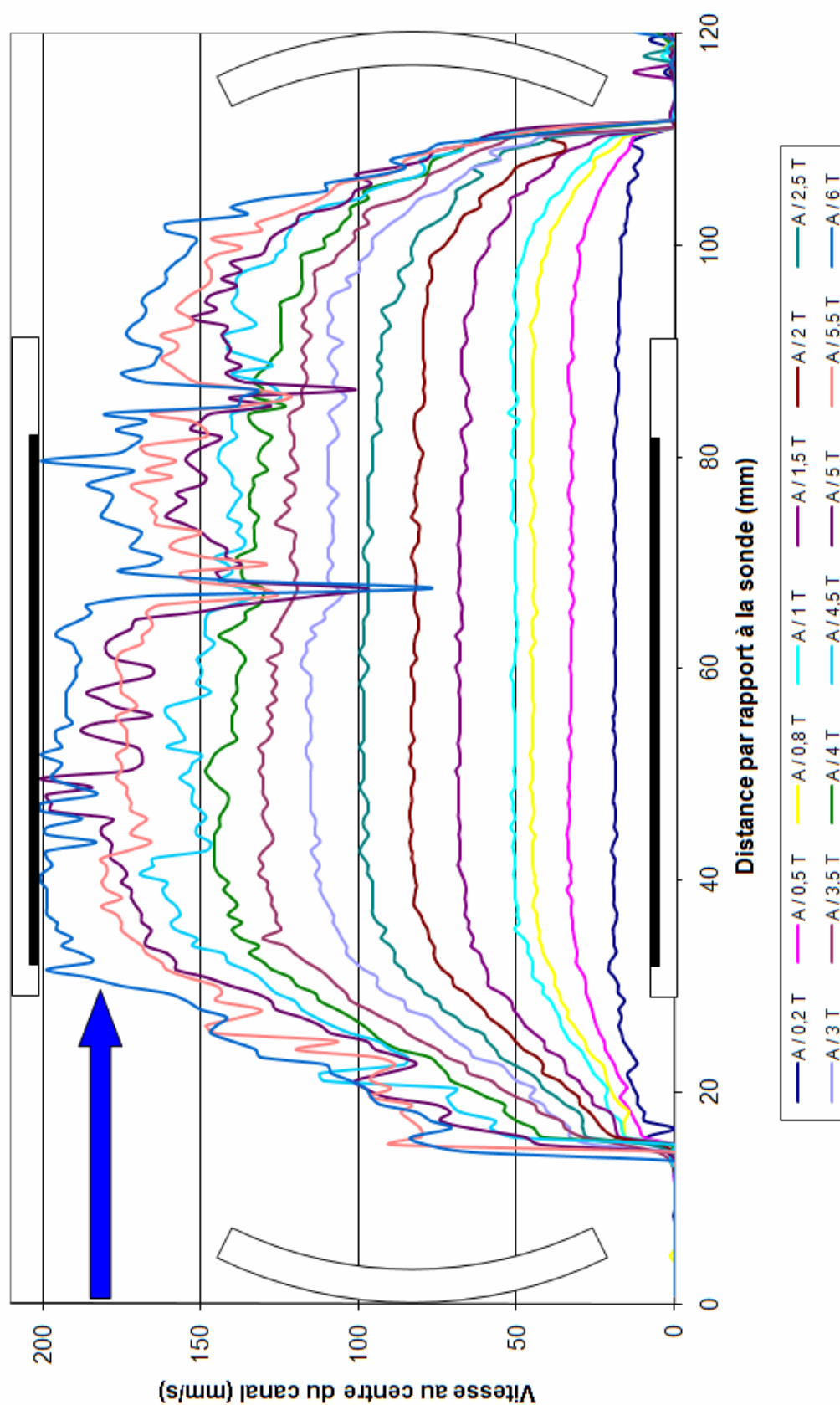


Figure 2.63 – Profils de vitesse sur l'axe du canal en régime anodique, concentrations en  $\text{Fe}^{\text{II}}$  de 57 mM, dans le canal de 25 mm de large, pour un champ magnétique jusqu'à 6 T

être trop perturbée, où les vitesses étaient assez proches de leur maximum pour toutes les valeurs de champ magnétique et où il n'y avait pas de perturbation notable. C'est à cette profondeur (37,5 mm) qu'ont été prises les valeurs de vitesse de la Figure 2.62.

De même qu'en régime anodique, pour les petites valeurs de champ magnétique, la courbe donnant la vitesse axiale tracée en fonction du champ montre que l'évolution de la vitesse axiale au centre du canal suit bien la loi théorique en  $B^{2/3}$  jusqu'à 2,5 à 3 T. Au-delà, les valeurs de vitesses sont bien plus régulières que pour le régime anodique et suivent la loi théorique en  $B^{5/6}$ , correspondant à un écoulement turbulent dans le canal.

## Conclusion

Cette étude expérimentale du système redox ferri/ferrocyanure dans la cellule décrite dans la première partie de ce chapitre permet de mettre en lumière l'effet d'un champ magnétique intense sur un système électrochimique rapide. Le champ magnétique exerce donc bien une influence importante sur les phénomènes de transport convectif au sein de la solution.

Les écoulements observés dans les canaux large et moyen correspondent sensiblement au même régime de fonctionnement. Pour un champ magnétique inférieur à une valeur critique dépendant de la concentration de la solution en espèce électroactive et de la largeur du canal, les courants limites de diffusion, aussi bien anodique que cathodique, suivent une loi de comportement en  $B^{1/3}$  et la vitesse axiale suit une loi en  $B^{2/3}$ , correspondant à un régime laminaire d'écoulement dans le canal. Au-delà de la valeur critique de champ magnétique, la loi précitée n'est plus valable et un nouveau comportement de l'écoulement apparaît. Le courant limite de diffusion suit alors une évolution en  $B^{2/3}$  et la vitesse axiale en  $B^{5/6}$ . Ces nouvelles variations du courant limite et de la vitesse axiale avec le champ magnétique correspondent à un régime d'écoulement turbulent (voir Chapitre 3). A partir de la valeur critique de champ, s'opère donc une transition du régime hydrodynamique de la cellule vers la turbulence. Ces travaux montrent pour la première fois cette transition.

Les expériences avec le canal étroit montrent un tout autre comportement que ce qui a été vu précédemment avec les autres canaux. L'évolution des courants limites de diffusion anodique et cathodique suit une loi en  $B^{1/2}$ . Cette loi a déjà été observée auparavant et elle est expliquée par l'étroitesse du canal qui fait que le régime hydrodynamique est établi à une distance très proche de l'entrée, au contraire des deux autres canaux pour lesquels l'écoulement n'est jamais établi dans le canal. Le régime hydrodynamique étant établi dans le canal étroit, seules les couches limites de diffusion sont en développement sur toute la longueur du canal et le couplage entre l'hydrodynamique et le transfert de matière n'est pas le même que dans les autres canaux, dans lesquels l'épaisseur de la couche de diffusion est liée à l'épaisseur de la couche limite hydrodynamique.

Ces résultats expérimentaux seront confrontés aux résultats issus d'une étude théorique dans le chapitre suivant et aux résultats des simulations numériques dans le dernier chapitre.

## 2.3 Résultats : système lent, l'eau de mer

Après l'étude d'un système électrochimique rapide, cette partie s'intéresse à un système lent, l'eau de mer, pour des applications de propulsion de navires de surface. La cellule utilisée lors des expériences, dont la description a été développée dans la première partie de ce chapitre, a été construite sous la forme d'un canal en vue de ces applications. En effet, cette configuration de cellule en fait un modèle réduit de propulseur MHD à conduction interne, solution la plus envisagée pour la propulsion de navires (voir paragraphe 1.2.2). Le système expérimental permet donc de tester les performances d'un tel propulseur.

Les électrodes utilisées pour ces expériences sont en platine massif. Ce matériau présente des caractéristiques électrochimiques très intéressantes : faible surtension d'activation, très bonne tenue aux agressions chimiques et électrochimiques, possibilité de privilégier le dégagement de dioxygène à l'anode (voir paragraphe 2.3.1) et réversibilité des électrodes (*anode*  $\leftrightarrow$  *cathode*). Cependant, le coût élevé du platine interdit son utilisation pour des électrodes de propulseur MHD grandeur nature dont les surfaces sont de plusieurs mètres carrés. Pour cette application, le matériau d'électrode envisagé est du titane platiné. Le titane présente l'avantage de résister à l'oxydation en eau de mer. Donc en cas de défaut local de la couche de platine déposée sur le titane (d'une épaisseur d'environ  $10\ \mu\text{m}$ ), il n'y a pas de risque que le titane soit attaqué, ce qui pourrait entraîner une dégradation rapide de la couche de platine (comme il a été le cas lors de cette thèse avec des électrodes de cuivres recouvertes d'une couche d'or, voir paragraphe 2.1.1). Les travaux menés par D. Convert [64] montrant que les électrodes en titane platiné présentaient le même comportement électrochimique que les électrodes en platine massif, il a été choisi d'utiliser le platine massif, accessible au laboratoire, comme matériau d'électrode, au vu de la difficulté à réaliser un bon dépôt de platine sur du titane. Ce choix a aussi permis de simplifier l'implantation des microélectrodes en platine dans l'électrode de travail, les trous pratiqués pour cela n'entamant pas l'intégrité du matériau d'électrode.

Pour obtenir un volume de présence de la force de Lorentz (dit volume MHD) le plus élevé possible pour cette cellule, seul le canal le plus large ( $25\ \text{mm}$ ) a été utilisé. Ceci a permis d'atteindre un volume MHD  $V_{MHD} = 31,25\ \text{cm}^3$ . La grande largeur du canal implique une chute ohmique importante à sa traversée, d'autant plus que l'eau de mer présente une conductivité électrique faible (de l'ordre de  $5\ \text{S/m}$ ). A ceci s'ajoutent les surtensions d'activation aux électrodes, élevées étant donné que l'eau de mer est un système lent. La différence de potentiel à imposer pour pouvoir faire passer un courant électrique dans la cellule est donc assez élevée et au-delà des possibilités du potentiostat disponible au laboratoire. Quand on a souhaité faire passer des densités de courant supérieures à  $1000\ \text{A/m}^2$ , valeur assez faible pour un objectif de propulsion (la vedette Yamato-1 fonctionne avec une densité de courant de plus de  $2500\ \text{A/m}^2$  [54]), l'alimentation stabilisée a remplacé le potentiostat.

Cette partie présente les caractéristiques de l'électrolyte utilisé pour les expériences, puis les résultats expérimentaux au niveau électrochimique et au niveau hydrodynamique.

### 2.3.1 Solution utilisée

Comme il a été vu au paragraphe 1.2.4.1, l'eau de mer est constituée de multiples composés dissous, dont  $NaCl$ ,  $MgCl_2$ ,  $MgSO_4$ ,  $CaSO_4$ , etc. Leur teneur relative est quasiment constante dans la plupart des mers et océans. D'autres constituants présents sous forme de traces peuvent présenter des teneurs très variables selon les mers, mais ils seront négligés du fait de leur effet très faible sur le comportement électrochimique de l'eau de mer. Pour ce qui est des composants majeurs, vu leur teneur relative constante, la quantité totale de ces sels dissous peut être décrite par une grandeur unique, appelée salinité, qui donne la teneur totale en sels dissous dans l'eau considérée. La salinité moyenne des mers et océans est de  $S = 35 \text{ ‰}$ .

Les ions sodium et chlorure représentant plus de 85 % des ions présents dans l'eau de mer, il a été décidé pour ces expériences d'utiliser une solution de chlorure de sodium pour simuler l'eau de mer. Pour atteindre une salinité de 35 ‰, il a été utilisé une solution concentrée à 35 g/L en  $NaCl$ . D'un point de vue électrochimique, cette solution est assez proche de l'eau de mer pour que son utilisation soit satisfaisante dans le cadre de ces expériences. La solution utilisée a été réalisée par dissolution de cristaux de  $NaCl$  (Acros, pureté : 99,5 %) dans de l'eau déionisée. Cette solution n'a pas été dégazée, comme pour les expériences précédentes avec le ferri/ferrocyanure.

La dissociation du chlorure de sodium dans l'eau s'effectue selon la formule suivante :



Sa solubilité dans l'eau à 20°C est de 360 g/L.

### Propriétés physico-chimiques

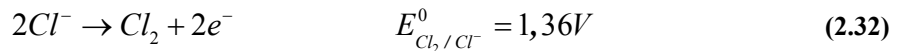
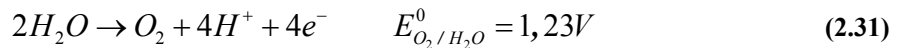
Les différentes propriétés physico-chimiques de l'eau de mer ont été largement étudiées et sont de nos jours bien connues, même pour des conditions physiques extrêmes comme au fond des océans. Les données suivantes sont issues du traité de G. Copin-Montégut sur la chimie de l'eau de mer [69]. Dans ce livre, des données sont disponibles pour la plupart des conditions physiques rencontrées dans les océans : température de 0 à 30°C, pression de 1 à 1000 bar (soit 10 000 m de profondeur) et salinité de 0 à 40 ‰. Seules les données correspondant aux conditions expérimentales seront utilisées ici, soit une salinité moyenne de 35 ‰, une température de 20°C et une pression de 1 bar, correspondant à la pression atmosphérique en surface. Les propriétés physico-chimiques utiles pour ces conditions expérimentales sont regroupées dans le tableau suivant :

<b>Masse volumique (kg/m<sup>3</sup>)</b>	1024,8
<b>Viscosité cinématique (m<sup>2</sup>/s)</b>	$1,044.10^{-6}$
<b>Conductivité électrique (S/m)</b>	4,79
<b>Vitesse du son (m/s)</b>	1521,5

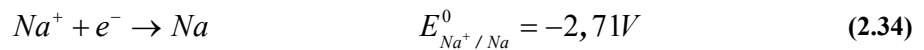
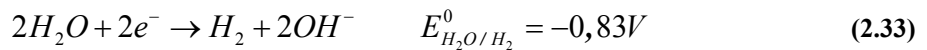
Tableau 2-3 Propriétés physico-chimiques de l'eau de mer à T=20°C, P=1 bar et S=35 ‰

Les propriétés électrochimiques de la solution de  $NaCl$  sont très différentes de celles des solutions de ferri/ferrocyanure précédemment étudiées. Il convient d'abord de réaliser un inventaire des espèces présentes en solution pour déterminer quelles réactions pourront avoir lieu aux électrodes. Ces espèces sont l'eau, les ions sodium et chlorure, ainsi que les ions hydroxyde et hydronium issus de la dissociation de l'eau, mais présents en faible quantité dans une solution dont le  $pH$  est proche de 7. Les réactions électrochimiques pouvant mettre en jeu ces espèces et leurs potentiels standards (mesurés par rapport à l'électrode normale à hydrogène) sont les suivants :

A l'anode, les oxydations de l'eau et des ions chlorure :

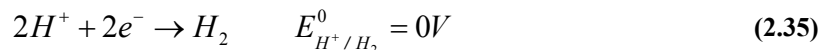


A la cathode, les réductions de l'eau et des ions sodium :



Les électrodes de platine étant inattaquables, il n'y a pas de risque qu'elles soient oxydées et se dissolvent, il n'y a donc pas d'autre réaction possible pour ce système électrochimique.

En ce qui concerne le côté cathodique, le potentiel standard du couple  $Na^+/Na$  est bien plus bas que celui du couple  $H_2O/H_2$ , donc la réaction de réduction du sodium en solution est très improbable. De ce fait, les ions sodium en solution n'ont qu'un rôle d'électrolyte support. Par ailleurs, en présence d'ions  $H^+$ , qui pourraient être produits par la réaction (2.31), l'équation de réduction de l'eau peut se réécrire de la façon suivante :



Au niveau de l'anode, il y a compétition entre les oxydations de l'eau et du chlorure. Pour déterminer la ou les espèces dégagées à l'électrode entre le dioxygène et le dichlore, il faut considérer à la fois la thermodynamique et la cinétique des réactions. Du point de vue thermodynamique, l'eau est privilégiée car son potentiel d'activation à  $pH$  proche de 7 ( $E(O_2/H_2O) = 0,75 V$ ) est plus faible que celui du chlore ( $E(Cl_2/Cl^-) = 1,38 V$ ). Mais la cinétique de la réaction du chlore est beaucoup plus rapide que celle de la réaction de l'eau, le chlore est donc privilégié cinétiquement. En terme de potentiel, cela indique que la surtension d'activation du chlore est faible par rapport à la surtension d'activation de l'eau.

Cependant, pour les applications de propulsion, il a été choisi de privilégier le dégagement de dioxygène par rapport au dégagement de dichlore, et ce pour plusieurs raisons. La formation d'une mole de dioxygène à l'anode correspond au passage d'une charge de 4 Faraday, tandis que celle d'une mole de dichlore ne permet d'en faire passer dans la cellule que 2. A courant égal, l'oxydation de l'eau produit donc deux fois moins de gaz que l'oxydation du chlorure. Le chlore gazeux est très soluble dans l'eau, il est donc dissout pratiquement immédiatement après sa formation. Sa présence dans l'eau de mer peut



donner une signature chimique au navire. De plus, outre sa toxicité, le dichlore humide est très agressif chimiquement. De même, l'eau de mer chlorée peut poser des difficultés de tenue électrochimique des matériaux.

### Activation de l'électrode

Un résultat expérimental remarquable [64] est que l'électrode de platine, une fois qu'il y a eu un dégagement de dioxygène à sa surface (pour une densité de courant supérieure à  $600 \text{ A/m}^2$  ou après un certain temps passé à un courant plus faible à faire réagir le chlorure), privilégie toujours le dégagement de dioxygène, même à de faibles densités de courant. Ce phénomène s'appelle « activation de l'électrode ». C'est donc l'aspect thermodynamique de l'électrolyse qui prend le dessus. On se trouve sur la branche d'oxydation de l'eau, stable en fonction du courant électrique. En d'autres termes, si l'on relance la réaction d'oxydation après une période d'arrêt, on se place directement sur la branche d'oxydation de l'eau. Seule une inversion de polarité – appelée nettoyage cathodique – permet de réinitialiser la surface de l'électrode.

La Figure 2.64 contient des courbes intensité-potentiel réalisées au cours de cette thèse, illustrant un nettoyage cathodique suivi de deux oxydations pour une solution de  $\text{NaCl}$  sur électrode de platine. Il est visible lors de la première oxydation que le courant suit une première branche, puis il y a une transition vers une seconde branche. La première correspond au chlorure alors que la seconde correspond à l'oxydation de l'eau. Lors de la

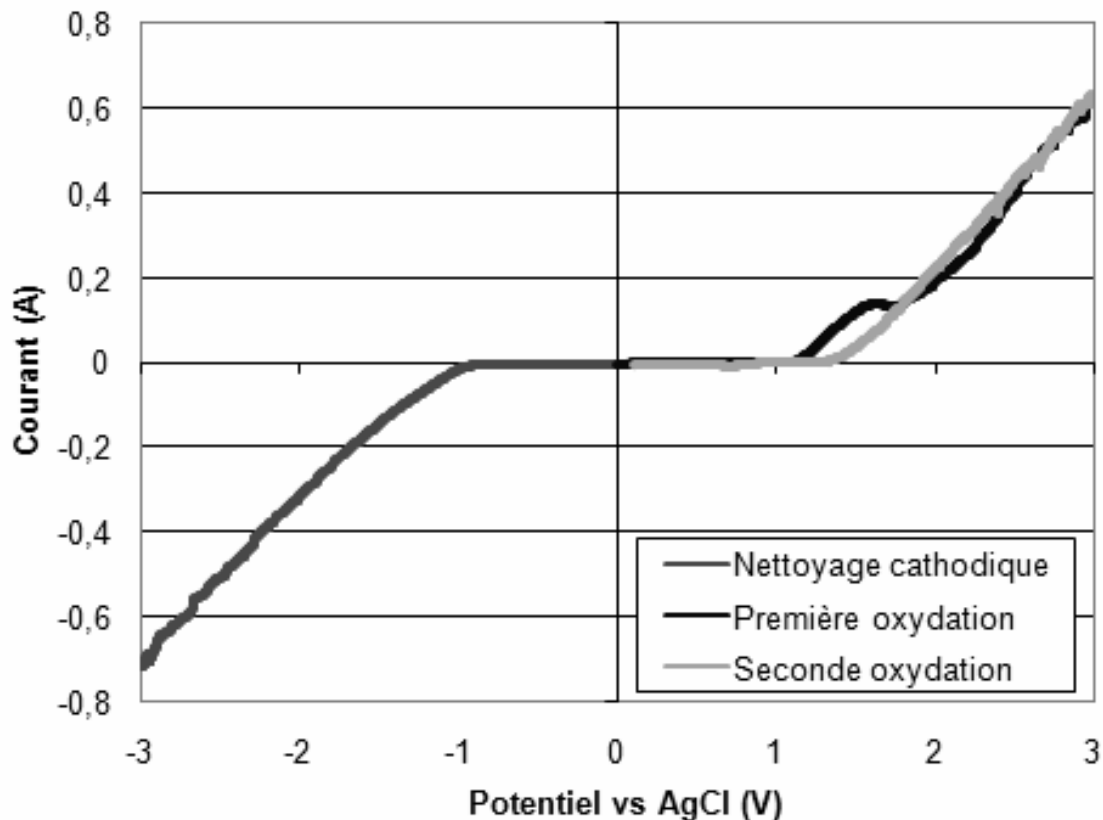


Figure 2.64 – Nettoyage cathodique suivi des courbes de première et de seconde oxydation pour une solution de  $\text{NaCl}$  concentrée à  $35 \text{ g/L}$  sur électrode de platine, hors champ magnétique

seconde oxydation, le courant part directement sur la branche d'oxydation de l'eau. Ceci illustre bien le phénomène d'activation de l'électrode. Par ailleurs, cette allure de courbe intensité-potentiel montre bien que l'eau de mer est un système lent (voir Figure 2.25).

L'activation de l'électrode pour l'oxydation de l'eau étant un phénomène recherché pour la propulsion MHD, toutes les expériences effectuées par la suite se dérouleront avec l'anode activée. Par conséquent, dorénavant les réactions prises en compte aux électrodes seront l'oxydation de l'eau à l'anode (2.31) et sa réduction à la cathode (voir schéma Figure 2.65).

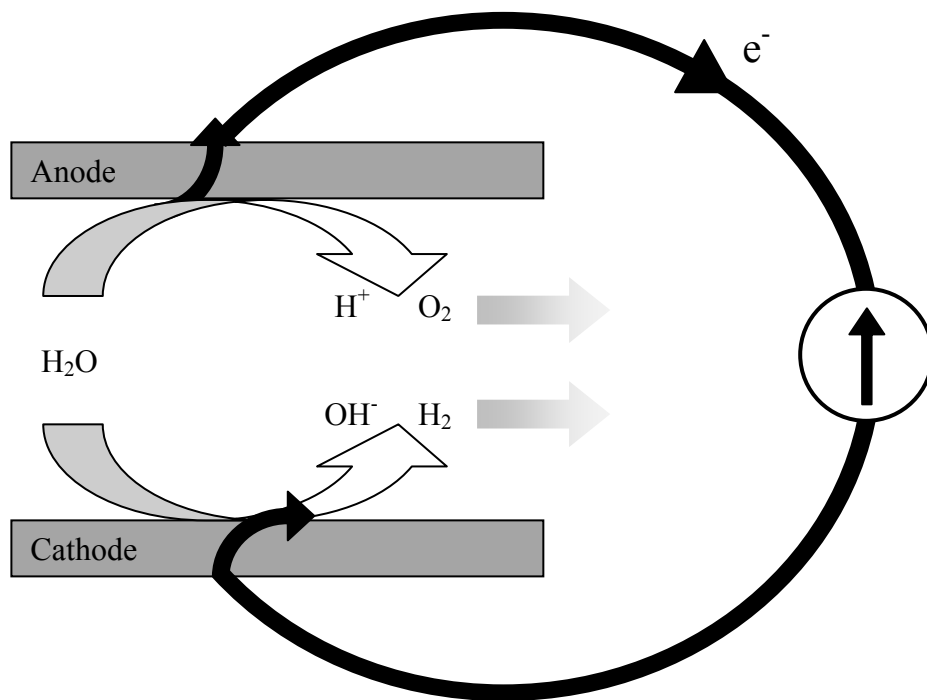


Figure 2.65 – Réactions aux électrodes lors de l'électrolyse de l'eau de mer

Etant donné que dans le cas présent, c'est le solvant lui-même qui réagit aux électrodes pour assurer le passage du courant, il n'y aura jamais de défaut de renouvellement de cette espèce aux électrodes, ce qui a pour conséquence que le régime de contrôle diffusionnel ne sera jamais atteint, comme il sera vu sur les courbes intensité-potentiel du paragraphe suivant. La valeur de la densité de courant sera toujours contrôlée par le transfert de charges, c'est-à-dire par la cinétique de réaction au niveau des électrodes.

### 2.3.2 Courbes intensité-potentiel

La Figure 2.66 montre les courbes intensité-potentiel pour une solution de NaCl concentrée à 35 g/L sur électrode de platine, en régimes anodique et cathodique, pour des valeurs de champ magnétique de 0, 5 et 7 T. La branche anodique à 0 T contient la transition vers l'oxydation de l'eau.

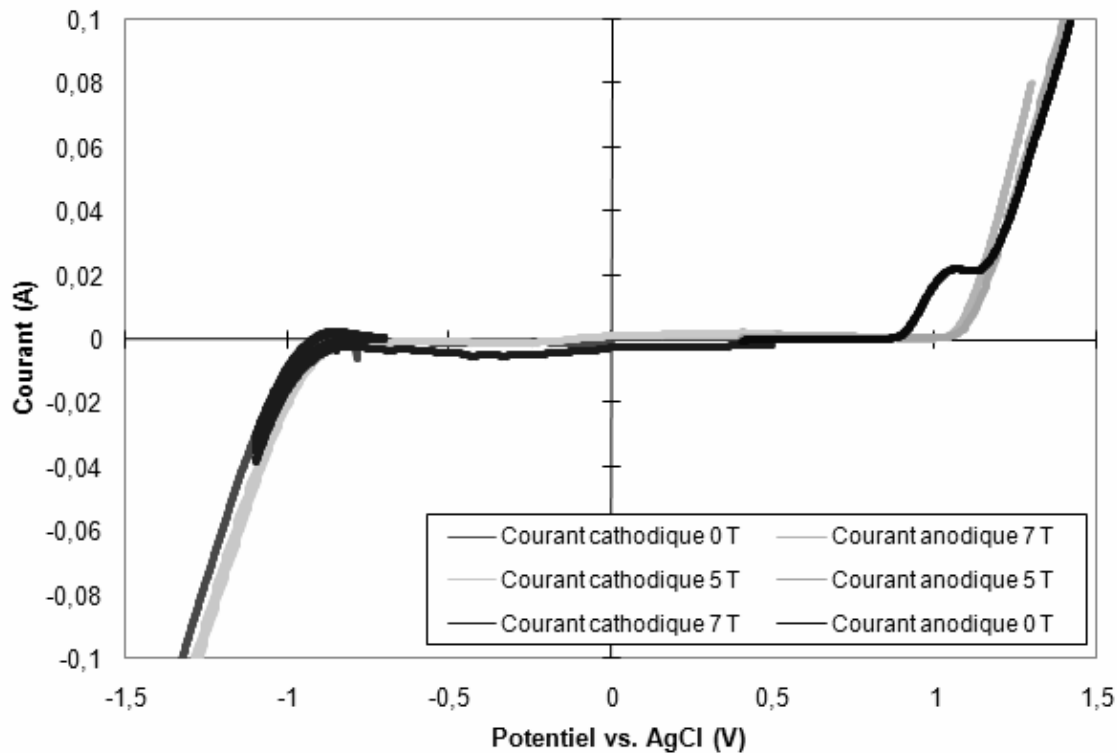


Figure 2.66 – Courbes intensité-potential en régimes anodique et cathodique pour une solution de NaCl concentrée à 35 g/L sur électrode de platine, sous champ magnétique de 0 à 7 T

Il est remarquable qu'aussi bien en régime anodique que cathodique, les courants ne sont quasiment pas influencés par le champ magnétique. Pour le ferri/ferrocyanure, l'effet convectif du champ magnétique influençait le courant par l'intermédiaire du couplage entre les épaisseurs des couches limites hydrodynamique et diffusionnelle. Mais pour l'eau de mer, étant donné que l'espèce électroactive est le solvant, il n'existe pas de couche limite diffusionnelle, et donc ce couplage disparaît. Le courant traversant la cellule ne dépend plus de l'hydrodynamique, mais seulement des surtensions d'activation en chaque point des électrodes. Il s'agit d'une distribution secondaire de courant [7].

### 2.3.3 Etude de la répartition du courant dans l'électrode

L'électrode de travail contient quatre microélectrodes permettant de mesurer localement la densité de courant passant à travers celle-ci. La Figure 2.67 donne les résultats de mesures des microélectrodes pour des densités de courant d'électrolyse allant de 40 à 800 A/m<sup>2</sup> (valeurs ajustées directement par l'intermédiaire de l'alimentation) et sous des champs magnétiques de 0,2 à 4 T. Pour une valeur de courant d'électrolyse donnée, les courbes correspondant à toutes les valeurs de champ magnétique sont très proches les unes des autres. Ceci tend à confirmer ce qui a été observé au paragraphe précédent, à savoir que le champ magnétique n'influence pas la valeur du courant d'électrolyse. Une information supplémentaire apparaît ici : le champ magnétique ne semble pas influencer non plus la répartition de la densité de courant dans l'électrode.

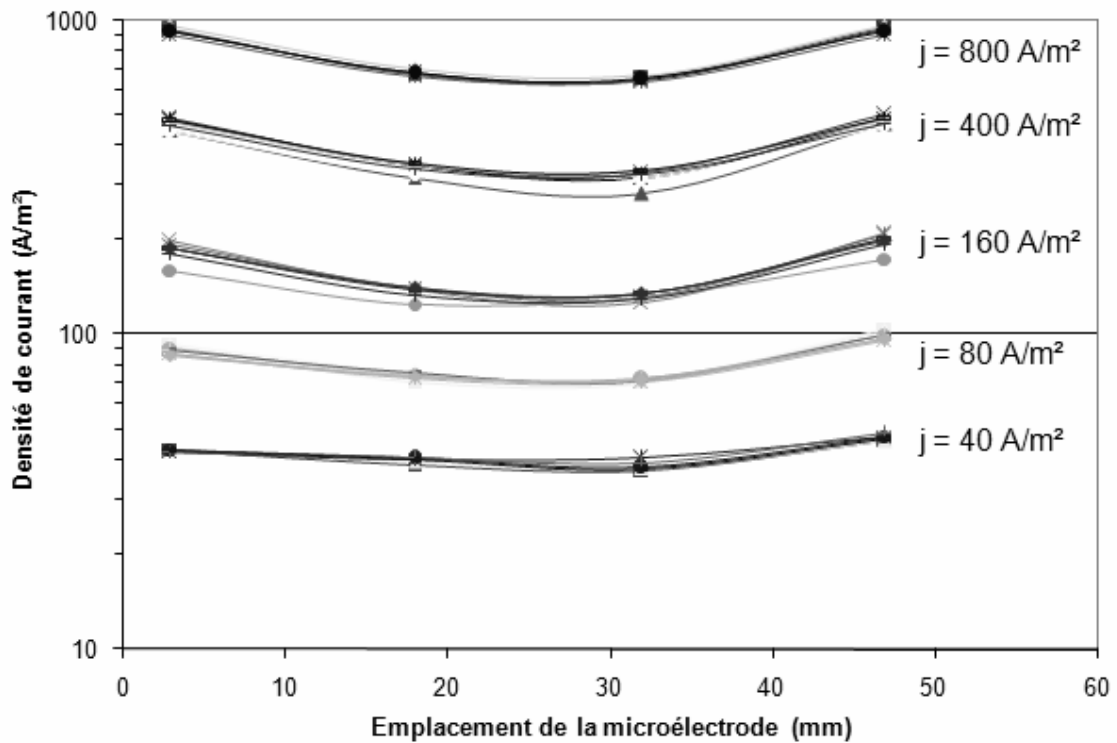


Figure 2.67 – Répartition de la densité de courant dans l'anode pour une solution de NaCl concentrée à 35 g/L sur électrode de platine, sous une densité de courant de 40 à 800 A/m<sup>2</sup> et un champ magnétique de 0,2 à 4 T ; échelle logarithmique

Les Figures 2.68 et 2.69 donnent les mêmes résultats que la Figure 2.67, mais avec une échelle linéaire afin de voir la véritable allure de la répartition de la densité de courant dans l'électrode. L'échelle de la Figure 2.68 est adaptée pour les densités de courant élevées (400 et 800 A/m<sup>2</sup>) ; celle de la Figure 2.69 est adaptée pour les courants plus faibles (40, 80 et 160 A/m<sup>2</sup>). Cette allure de répartition du courant correspond bien à la distribution secondaire de courant [7].

L'allure de cette distribution se rapproche de celle de la distribution primaire (distribution négligeant tout phénomène à l'électrode ; elle est donc entièrement définie par la géométrie de la cellule). Pour ce type de distribution, la densité de courant est très grande près des bords de l'électrode – même théoriquement infinie – car l'angle formé par la paroi isolante et l'électrode vaut 180° [74]. Cependant, l'allure de la distribution secondaire est plus uniforme que celle de la distribution primaire du fait de la prise en compte des surtensions d'activation. L'effet d'amortissement du profil de courant dû aux surtensions peut être décrit à l'aide du nombre de Wagner qui représente le rapport entre la résistance de polarisation due aux surtensions  $R_P = d\eta/dj$  (où  $\eta$  est la surtension et  $j$  la densité de courant) et la résistance ohmique de la solution  $R_Q = h/\sigma$  (où  $h$  est la distance entre les électrodes et  $\sigma$  la conductivité électrique). Le nombre de Wagner s'exprime donc par :

$$Wa = \frac{\sigma}{h} \cdot \frac{d\eta}{dj} \quad (2.36)$$

Un petit nombre de Wagner donne une distribution proche d'une distribution primaire.

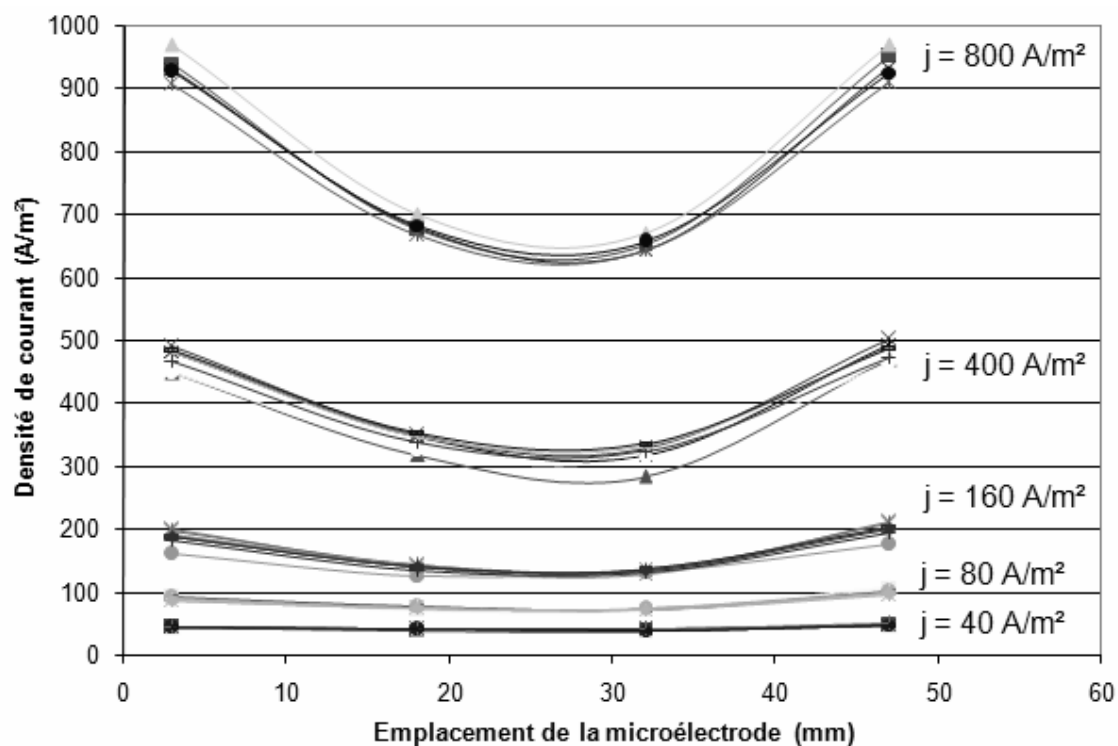


Figure 2.68 – Répartition de la densité de courant dans l'anode pour une solution de NaCl concentrée à 35 g/L sur électrode de platine, sous une densité de courant de 40 à 800 A/m² et un champ magnétique de 0,2 à 4 T ; échelle linéaire adaptée aux courants forts

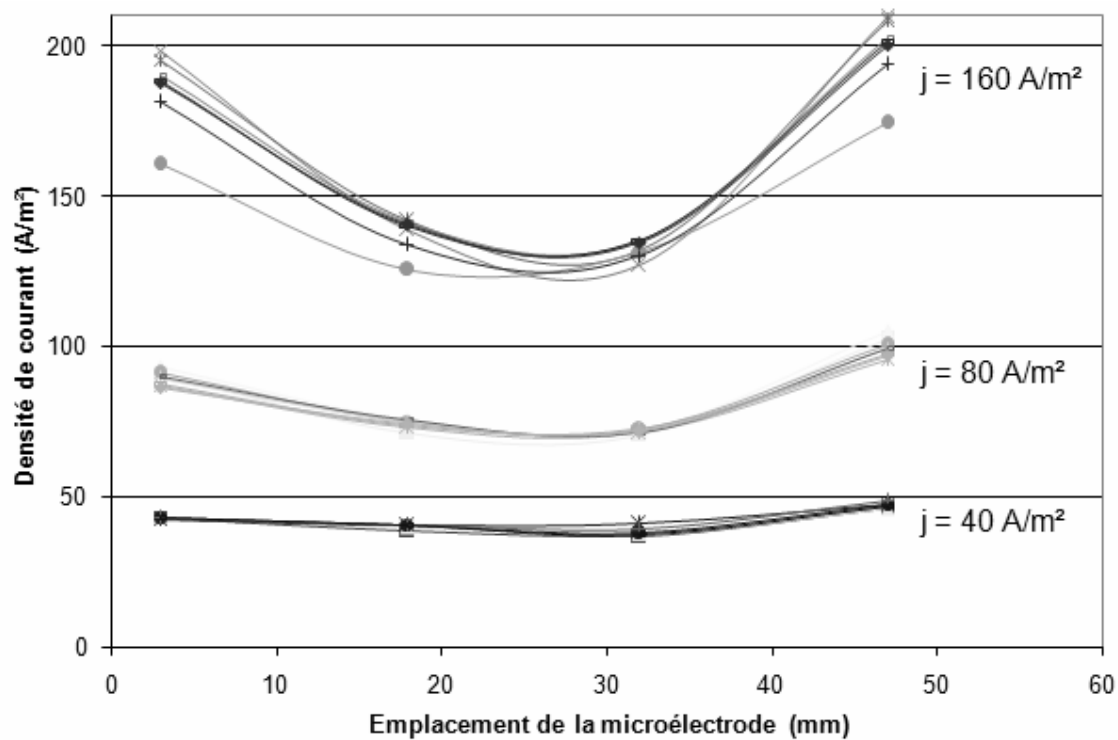


Figure 2.69 – Répartition de la densité de courant dans l'anode pour une solution de NaCl concentrée à 35 g/L sur électrode de platine, sous une densité de courant de 40 à 800 A/m² et un champ magnétique de 0,2 à 4 T ; échelle linéaire adaptée aux courants faibles

Plus le nombre de Wagner est élevé, plus la distribution de courant est uniforme.

Pour l'électrolyse de l'eau de mer aux densités de courant considérées ici, les surtensions aux électrodes suivent des lois de Tafel, pour lesquelles l'expression de la surtension en fonction de la densité de courant a été donnée au premier chapitre par l'équation (1.19). Il est donc possible d'en déduire une expression explicite du nombre de Wagner :

$$Wa = \frac{\sigma RT}{h \alpha n F j} \quad (2.37)$$

Les densités de courant faibles donnent des nombres de Wagner élevés et donc des distributions de courant plus uniformes ; les fortes densités de courant engendrent de petits nombres de Wagner qui font se rapprocher la distribution de courant d'une distribution primaire. Cette influence du nombre de Wagner se retrouve exactement sur les répartitions de courant trouvées expérimentalement et données aux Figures 2.68 et 2.69.

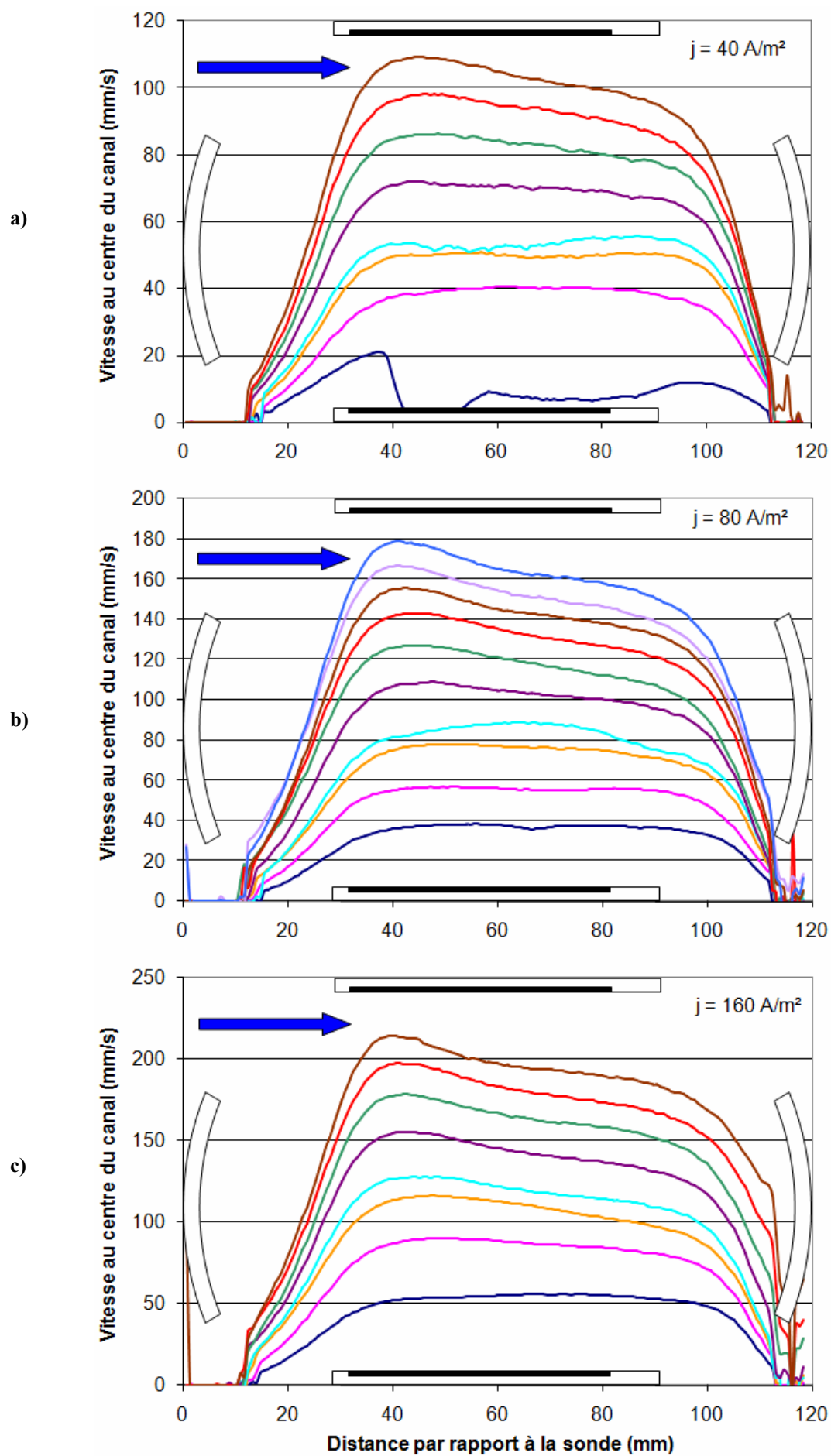
Le même comportement a pu être observé en régime cathodique, donc celui-ci ne sera pas évoqué plus longuement. L'autre type de mesure qui a pu être effectuée pour ce système électrochimique est la mesure de la vitesse de l'écoulement suivant l'axe du canal. Les résultats relatifs à ces mesures sont exposés dans la partie suivante.

### 2.3.4 Mesures de vitesse dans le canal MHD

Lors de la même session d'expérimentation qu'au paragraphe précédent, la vitesse axiale de l'eau de mer dans le canal a aussi été mesurée, suivant le principe exposé au paragraphe 2.1.4 et le protocole du paragraphe 2.1.5.

La Figure 2.70 donne les profils mesurés dans la solution de NaCl soumise à différentes densités de courant et différents champs magnétiques. Ces deux paramètres de contrôle de l'écoulement permettent d'accroître la vitesse dans le canal quand on les augmente. Dans les figures **d)** et **e)**, c'est-à-dire pour les plus fortes densités de courant, les vitesses mesurées chutent pour les champs magnétiques les plus forts. Lors de ces mesures, les profils de vitesse présentaient de fortes variations temporelles. Il est donc possible que pour ces hautes valeurs de champ et de courant l'écoulement dans le canal soit turbulent. La chute des valeurs de vitesse mesurées pourrait alors être expliquée de la même façon que dans la partie précédente pour le ferri/ferrocyanure, par des perturbations d'ordre hydrodynamique, un défaut de particules réfléchissant les ultrasons dans certains volumes de mesure, et, exclusivement pour ce cas-ci, la présence de bulles de dihydrogène et de dioxygène formées au niveau des électrodes qui perturbent le faisceau d'ultrasons.

Il est aussi notable que ces courbes montrent un maximum de vitesse au niveau de l'entrée du canal, maximum qui est de plus en plus prononcé quand le courant augmente. Celui-ci est dû à l'évolution du nombre de Wagner avec la densité de courant. En effet, comme il a été vu précédemment, pour les faibles valeurs de courant, le nombre de Wagner est élevé et la répartition du courant le long de l'électrode est très uniforme. Ceci engendre un profil de vitesse très plat, comme il peut être vu pour les faibles valeurs de courant et de champ.



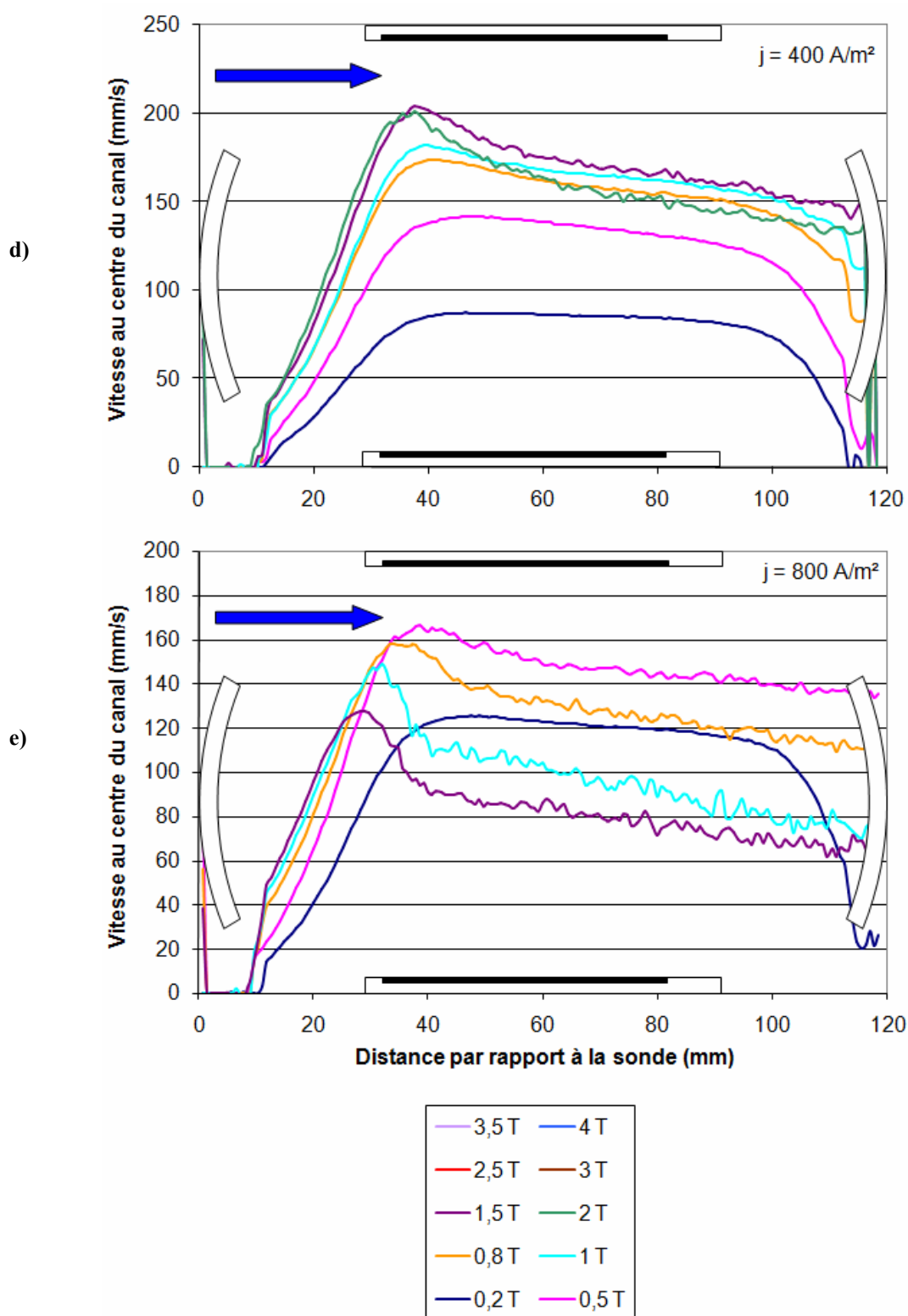


Figure 2.70 – Profils de vitesse axiale au centre du canal sous champ magnétique de 0,2 à 4 T pour une solution de NaCl concentrée à 35 g/L sur électrode de platine, pour différentes densités de courant a) 40 A/m<sup>2</sup> b) 80 A/m<sup>2</sup> c) 160 A/m<sup>2</sup> d) 400 A/m<sup>2</sup> e) 800 A/m<sup>2</sup>



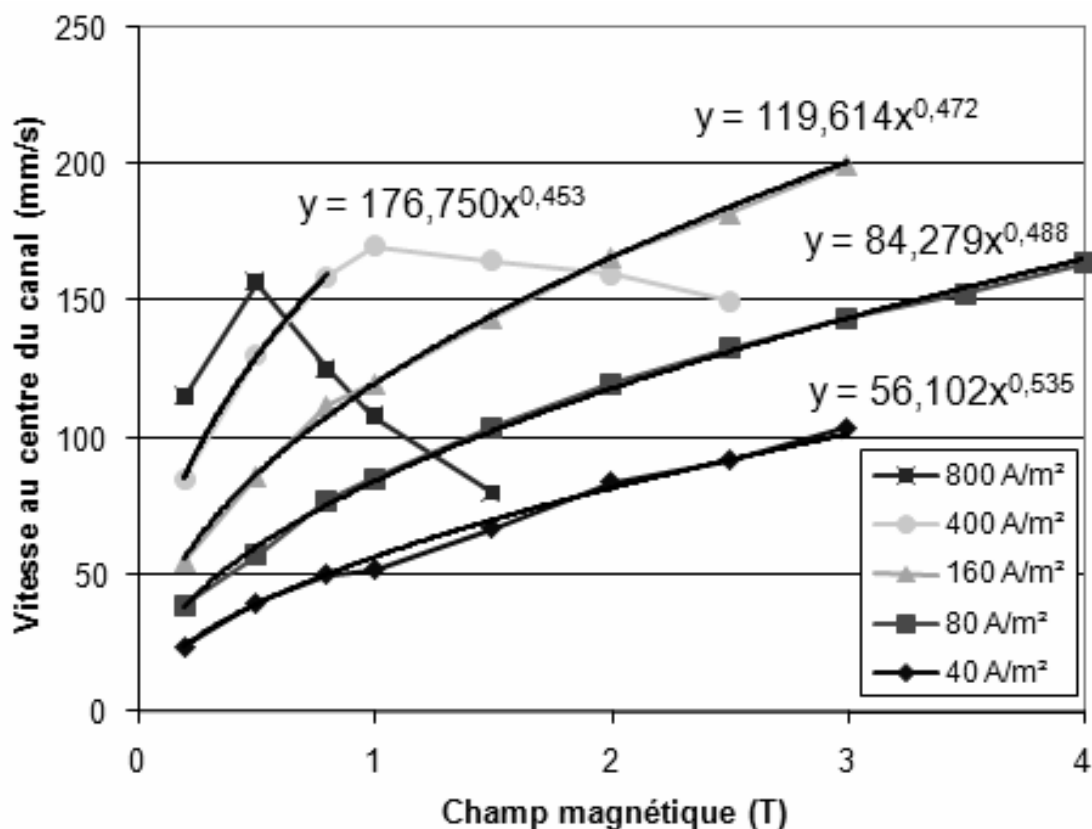


Figure 2.71 – Vitesse axiale au centre du canal en fonction du champ magnétique pour une solution de NaCl concentrée à 35 g/L sur électrode de platine, sous différentes densités de courant

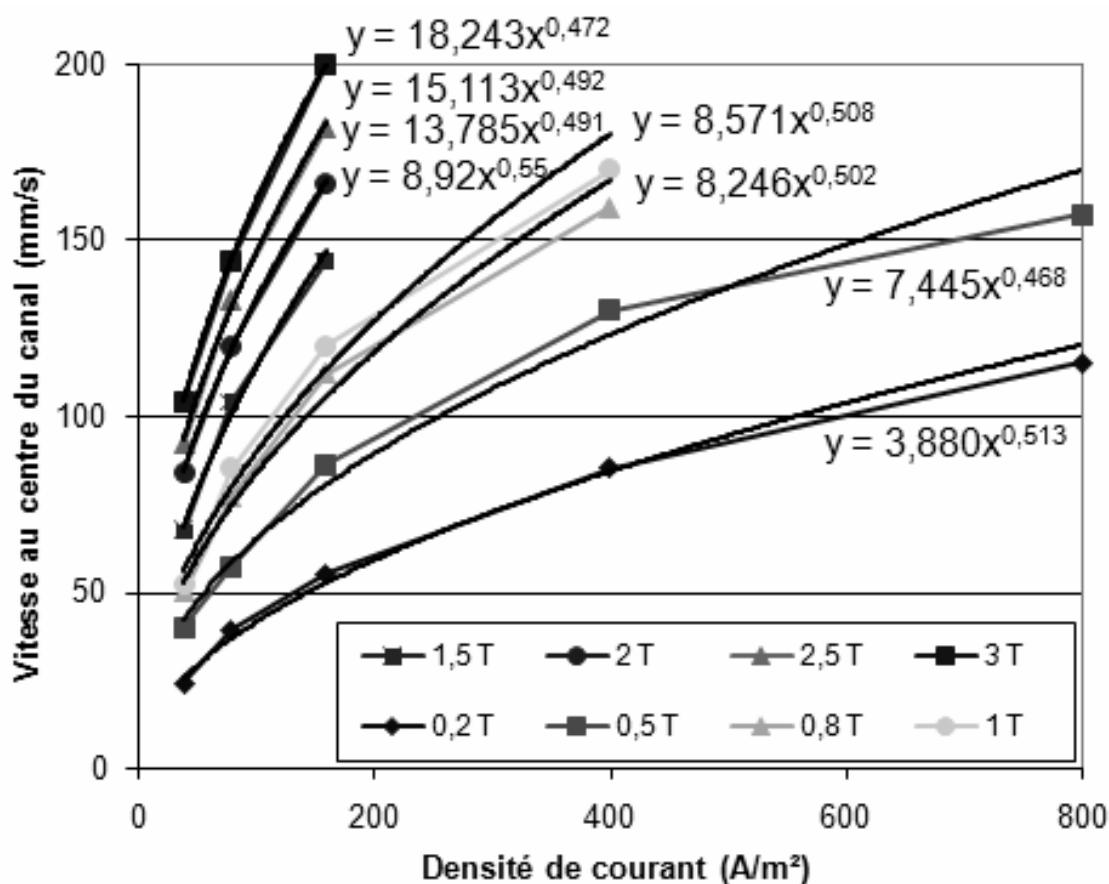


Figure 2.72 – Vitesse axiale au centre du canal en fonction de la densité de courant pour une solution de NaCl concentrée à 35 g/L sur électrode de platine, sous différents champs magnétiques

Cependant, quand le courant augmente, le nombre de Wagner diminue et la densité de courant augmente localement près des bords des électrodes. Ce courant plus fort engendre une force de Lorentz localement plus élevée, ce qui induit le pic de vitesse peu après le bord d'attaque de l'électrode.

Les Figures 2.71 et 2.72 exposent les vitesses moyennes dans le canal, tracées en fonction du champ magnétique, puis de la densité de courant. Pour les valeurs de vitesses dont les mesures sont fiables, c'est-à-dire pour lesquelles l'écoulement n'est pas trop turbulent, ces courbes montrent que la vitesse croît en  $B^{1/2}$  pour chaque valeur de densité de courant et en  $j^{1/2}$  pour chaque valeur de champ magnétique. On peut donc en déduire qu'au moins en régime laminaire la vitesse induite dans le canal par la force de Lorentz croît en  $(j.B)^{1/2}$ .

## Conclusion

Cette étude expérimentale de l'effet d'un champ magnétique sur l'électrolyse de l'eau de mer pour un dispositif apparenté à un propulseur MHD permet de tirer les conclusions suivantes.

Une solution de chlorure de sodium peut remplacer l'eau de mer pour les expériences, cette substitution n'engendrant pas de changement notable d'un point de vue électrochimique.

Pour l'application de propulsion MHD, il est utile que l'anode soit activée (soit par le passage d'un fort courant, soit par le passage d'un courant plus faible pendant un certain temps) afin qu'elle privilégie l'oxydation de l'eau, plus profitable à la propulsion que l'oxydation du chlorure. La cathode est le siège d'une réduction de l'hydrogène.

La densité de courant moyenne passant dans les électrodes ainsi que sa répartition le long de l'électrode ne sont pas influencées par un champ magnétique, même intense. En revanche, la répartition du courant dans l'électrode étant une distribution secondaire, elle devient de moins en moins uniforme à mesure que le courant moyen augmente ; près des bords des électrodes, la densité de courant peut localement devenir beaucoup plus élevée que la densité de courant moyenne.

Le solvant étant l'espèce électroactive, le renouvellement de cette espèce est toujours assuré au niveau des électrodes et un régime de contrôle diffusionnel est inatteignable. Il n'y a donc pas de courant limite de diffusion ; une modification du potentiel des électrodes entraîne un changement de la valeur de la densité de courant selon les lois de Tafel. Dans ce cas, le courant n'est donc plus un résultat à mesurer, mais un paramètre de contrôle de l'écoulement, au même titre que le champ magnétique, et c'est la vitesse axiale qui résulte de ces paramètres. Les mesures de cette vitesse dans le canal ont montré qu'elle varie comme la racine carrée de la densité de courant et du champ magnétique, ce qui signifie qu'elle est proportionnelle à la racine carrée de la force de Lorentz induite par l'interaction du courant électrique et du champ magnétique.

Ces résultats expérimentaux seront confrontés aux résultats issus d'une étude théorique dans le chapitre suivant et aux résultats des simulations numériques dans le dernier chapitre.



# Chapitre 3

## Modèle mathématique et outil numérique

La magnétoélectrochimie vise à étudier le comportement des espèces chargées (les ions) au sein d'une solution plongée dans un champ magnétique. Elle est à la croisée de trois disciplines : l'électromagnétisme, l'électrochimie et la mécanique des fluides. Pour construire un modèle cohérent, il est donc nécessaire de posséder des modèles pour ces trois disciplines, ainsi que des couplages qui existent entre elles. Cette étude est assez complexe puisqu'il existe des couplages deux à deux entre les trois disciplines.

En premier lieu, un modèle hors champ magnétique, liant l'hydrodynamique à l'électrochimie sera introduit. Ce modèle, développé par G.B. Ngo Boum pendant sa thèse [23], s'appuie sur une expression unifiée de la densité de courant dans toute la solution électrochimique, et s'affranchit du modèle de Nernst qui linéarise le profil de concentration des espèces électroactives dans la couche de diffusion.

La seconde partie introduira le champ magnétique, et donc les forces qui apparaissent de par l'interaction de ce champ avec le courant d'électrolyse. Les équations intégrant ces forces seront ensuite adimensionnalisées et une analyse d'ordre de grandeur des termes sera menée afin d'en déduire les corrélations entre les différents groupements adimensionnels caractérisant l'écoulement. Ces corrélations seront comparées aux résultats expérimentaux issus du chapitre précédent afin de valider les hypothèses effectuées pour obtenir celles-ci.

Enfin, l'outil de simulation numérique ayant permis d'arriver aux résultats exposés dans le dernier chapitre sera décrit dans la dernière partie de ce chapitre. L'intégration dans le code des équations de la première et de la seconde partie ainsi que des conditions aux limites du domaine de calcul sera expliquée en dernier lieu.

### 3.1 Électrolyse en l'absence de champ magnétique

#### 3.1.1 Expression générale de la densité de courant

Le courant électrique résulte du déplacement des charges électriques. Dans un métal, ces charges sont transportées par les électrons, mais au sein d'un électrolyte aqueux, les charges mobiles sont transportées uniquement par les ions. L'étude du mouvement des ions contenus dans une particule fluide [75] permettra de déduire la densité de courant dans cette particule fluide par la relation suivante :

$$\mathbf{j} = \sum_i z_i F \mathbf{N}_i \quad (3.1)$$

où  $N_i$  est le flux molaire de l'ion ( $i$ ),  $z_i$  sa charge et  $F$  la constante de Faraday. L'expression  $z_i F N_i$  est donc le flux de charges électriques transportées par l'ion ( $i$ ). La densité de courant électrique totale s'obtient alors en sommant vectoriellement les flux de charges transportés par chaque ion.

Il est alors nécessaire de calculer le flux molaire de chaque ion,  $N_i$ . Si  $V_i$  est la vitesse moyenne des ions ( $i$ ) au sein de la particule fluide, le flux molaire s'exprime ainsi :

$$\mathbf{N}_i = C_i \mathbf{V}_i \quad (3.2)$$

$C_i$  étant la concentration molaire de l'ion ( $i$ ).

Cette relation est aussi valable pour les espèces non chargées présentes en solution, et la moyenne des vitesses de toutes les espèces ( $e$ ), pondérée par leurs concentrations, est la vitesse globale de l'écoulement<sup>5</sup>,  $\mathbf{V}$  :

$$\mathbf{V} = \frac{\sum C_e \mathbf{V}_e}{\sum C_e} \quad (3.3)$$

À partir de cette vitesse globale, il est possible de séparer le flux molaire de l'ion ( $i$ ) en deux contributions :

$$\mathbf{N}_i = \underbrace{C_i \mathbf{V}}_{\text{Flux convectif}} + \underbrace{C_i (\mathbf{V}_i - \mathbf{V})}_{\text{Flux diffusif } (\mathbf{J}_i)} \quad (3.4)$$

La première est le flux de ( $i$ ) transporté par l'écoulement global, appelé flux de convection. La seconde contribution est alors le flux de ( $i$ ) relatif à l'écoulement global, appelé flux de diffusion. Ce dernier flux ne dépend pas de l'écoulement global, il est une caractéristique intrinsèque des espèces composant le fluide ; il est possible d'exprimer ce terme grâce à la thermodynamique des processus irréversibles. Une approximation pour les solutions suffisamment diluées est donnée par :

$$\mathbf{J}_i = - \frac{D_i C_i}{RT} \text{grad } \overline{\mu_i} \quad (3.5)$$

<sup>5</sup> La vitesse globale définie ici (pondérée par la concentration) n'est pas la vitesse usuelle (pondérée par la masse) mais leurs valeurs étant quasiment identiques pour les applications visées, nous les confondrons dans toute la suite.

où  $D_i$  est le coefficient de diffusion de l'espèce ( $i$ ) (par définition),  $\overline{\mu}_i$  le potentiel électrochimique de l'ion ( $i$ ),  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température absolue.

Le potentiel électrochimique [7] prend en compte le potentiel chimique ordinaire, ainsi que l'effet du potentiel électrique sur les ions. Son expression est, pour une solution idéale :

$$\overline{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i + z_i F \phi \quad (3.6)$$

avec  $\mu_i^0$  le potentiel pour  $C_i = 1 \text{ mol/L}$  au potentiel électrique  $\phi = 0$ .

En incluant l'équation précédente dans l'expression du flux de diffusion (3.5), il vient :

$$\mathbf{J}_i = -D_i C_i \mathbf{grad} \ln C_i - \frac{z_i F D_i C_i}{RT} \mathbf{grad} \phi \quad (3.7)$$

Dans cette expression,  $\mathbf{grad} \ln C_i$  est égal à  $\frac{1}{C_i} \mathbf{grad} C_i$  et l'expression  $\frac{z_i F}{RT} D_i$  correspond à la mobilité ionique  $u_i$  de l'ion ( $i$ ). Finalement :

$$\mathbf{J}_i = -D_i \mathbf{grad} C_i - u_i C_i \mathbf{grad} \phi \quad (3.8)$$

Le premier terme représente la diffusion moléculaire. Le second correspond à la migration des ions ( $i$ ), due à l'action du champ électrique  $\mathbf{E} = -\mathbf{grad} \phi$  imposé dans l'électrolyte. Notons qu'avec cette définition, la mobilité des cations – chargés positivement – est positive et la mobilité des anions – chargés négativement – est négative.

Le flux molaire total de l'espèce ( $i$ ) peut alors s'exprimer de la façon suivante :

$$\mathbf{N}_i = C_i \mathbf{V} - D_i \mathbf{grad} C_i - u_i C_i \mathbf{grad} \phi \quad (3.9)$$

Il comprend un terme de convection, un terme de diffusion et un terme de migration. En sommant cette expression sur toutes les espèces chargées présentes en solution, selon l'équation (3.1), la densité de courant prend alors cette forme :

$$\mathbf{j} = \sum_i z_i F C_i \mathbf{V} - \sum_i z_i F D_i \mathbf{grad} C_i - \sum_i z_i F u_i C_i \mathbf{grad} \phi \quad (3.10)$$

$\mathbf{j}_C = \rho_e \mathbf{V}$  est le courant de convection, avec  $\rho_e = \sum_i z_i F C_i$  la charge volumique.

$\mathbf{j}_D = -\sum_i z_i F D_i \mathbf{grad} C_i$  est le courant de diffusion, dû aux gradients de concentrations.

$\mathbf{j}_M = -\sigma \mathbf{grad} \phi$  est le courant de migration, avec  $\sigma = \sum_i z_i F u_i C_i$  la conductivité électrique.

L'expression la plus générale de la densité de courant électrique dans un électrolyte hors champ magnétique comprend donc trois termes et s'exprime comme suit :

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_C + \mathbf{j}_D + \mathbf{j}_M = \rho_e \mathbf{V} - \sum_i z_i F D_i \mathbf{grad} C_i - \sigma \mathbf{grad} \phi \quad (3.11)$$

Dans cette expression, la diffusion thermique a été négligée, comme tous les effets thermiques, dont les ordres de grandeur sont négligeables dans le cadre de cette thèse.

### 3.1.2 Équations générales

Les écoulements étudiés ici peuvent faire l'objet de certaines hypothèses permettant de simplifier les équations qui les décrivent. Tout d'abord, les écoulements considérés dans ce paragraphe sont des écoulements laminaires. L'écoulement modélisé ici sera de plus considéré comme permanent. Les fluides étudiés étant des solutions aqueuses, à température ambiante et sous la pression atmosphérique, ils seront considérés comme incompressibles et newtoniens, transportant un nombre  $N$  d'espèces (ioniques pour la plupart) en plus du solvant ; espèces indicées ( $i$ ). Les notations relatives aux espèces présentes en solution ainsi qu'au courant électrique sont les mêmes que dans le paragraphe précédent.

Ces équations de conservation sont des équations aux dérivées partielles qui sont valables dans le volume de la solution. Pour être résolues, elles doivent être complétées par un ensemble de conditions aux limites qui se rapportent au comportement des différentes grandeurs sur les bords du domaine considéré.

#### Conservation de la masse

Le principe de conservation de la masse totale contenue dans n'importe quelle particule fluide permet d'écrire une relation locale de conservation de la masse volumique, appelée aussi équation de continuité :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{V}) = 0 \quad (3.12)$$

L'hypothèse d'incompressibilité de l'écoulement permet de simplifier l'équation ainsi :

$$\text{div}(\mathbf{V}) = 0 \quad (3.13)$$

#### Conservation de la quantité de mouvement

La conservation de la quantité de mouvement ( $\rho \mathbf{V}$ ) d'un fluide newtonien est donnée par l'équation de Navier-Stokes, qui peut s'exprimer de la façon suivante, dans sa formulation conservative :

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{V})}{\partial t} + \text{div}(\rho \mathbf{V} \otimes \mathbf{V}) = -\mathbf{grad} P^* + \mu \Delta \mathbf{V} \quad (3.14)$$

en prenant en compte dans la modélisation du terme visqueux  $\mu \Delta \mathbf{V}$  le fait que le fluide est incompressible et en incluant le terme de force gravitationnelle dans le gradient de pression  $P^* = P + \rho g z$ . En ajoutant les hypothèses de permanence de l'écoulement et d'incompressibilité du fluide, cette équation peut être réécrite dans la forme non-conservative suivante :

$$\mathbf{V} \cdot \mathbf{grad} \mathbf{V} = -\frac{1}{\rho} \mathbf{grad} P^* + \nu \Delta \mathbf{V} \quad (3.15)$$

où  $\nu$  est la viscosité cinématique du fluide.

### Conservation des espèces en solution

En plus de la conservation de la masse totale contenue dans une particule fluide, exposée ci-dessus, chaque espèce présente dans la particule fluide se conserve, si elle n'est pas consommée ou produite au cours d'une réaction chimique se produisant dans la solution. Dans le cas général, l'évolution de la concentration locale de l'espèce ( $i$ ) est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \text{div } N_i = R_i \quad (3.16)$$

où  $R_i$  est le taux local de consommation/production de l'espèce ( $i$ ) dû aux réactions chimiques se passant dans la solution et dans lesquelles l'espèce ( $i$ ) intervient.

Dans les écoulements considérés ici, aucune réaction chimique ne se déroule dans la solution. Les seules réactions existantes ont lieu au niveau des électrodes, elles sont donc prises en compte au niveau des conditions aux limites. Par conséquent, le terme  $R_i$  est nul pour toutes les espèces ( $i$ ). En remplaçant le flux molaire  $N_i$  par son expression donnée en (3.9), on obtient l'équation de convection-diffusion de l'espèce ( $i$ ), avec en plus un terme de migration, existant uniquement quand un champ électrique est présent dans la solution :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \text{div } (\mathbf{V} C_i - D_i \mathbf{grad } C_i - u_i C_i \mathbf{grad } \phi) = 0 \quad (3.17)$$

En réorganisant les termes, en prenant en compte la non-dépendance en temps de l'écoulement et en faisant l'hypothèse que les coefficients de diffusion  $D_i$  sont constants, il vient l'expression finale de l'équation de convection-diffusion-migration :

$$\begin{array}{ccccc} \mathbf{V} \cdot \mathbf{grad } C_i & = & D_i \Delta C_i & + & \text{div } (u_i C_i \mathbf{grad } \phi) \\ \text{convection} & & \text{diffusion} & & \text{migration} \end{array} \quad (3.18)$$

Si un électrolyte support est présent dans la solution, le nombre de transport des espèces électroactives (nombre représentant la fraction du courant total d'électrolyse transporté par l'espèce [7]) est très petit, ce qui permet de négliger le terme de migration devant le terme de diffusion pour ces espèces :

$$\mathbf{V} \cdot \mathbf{grad } C_i = D_i \Delta C_i \quad \text{pour les espèces } (i) \text{ électroactives} \quad (3.19)$$

Par ailleurs, l'équation de conservation de la masse totale est liée aux équations de conservation des espèces puisque la masse volumique est liée aux concentrations par la relation suivante :

$$\rho = \sum_i M_i C_i \quad (3.20)$$

où les  $M_i$  sont les masses molaires des différentes espèces ( $i$ ).

Parmi ces  $N+2$  équations ( $N+1$  conservations d'espèces présentes, dont le solvant et l'équation de continuité), seulement  $N+1$  sont donc indépendantes. Il est d'usage de ne pas résoudre l'équation de conservation du solvant (ici l'eau), mais seulement les  $N$  équations de conservation des espèces en solution et l'équation de continuité.



### Conservation de la charge électrique

Le flux des charges électriques (densité de courant) dans une solution électrolytique étant la somme des flux des ions pondérée par leur charge, voir (3.1), l'équation de conservation de la charge électrique s'obtient en sommant les équations de conservation des ions ( $i$ ) (3.16) et en pondérant cette somme par leur charge  $z_i F$ . On obtient alors :

$$\sum_i z_i F \left( \frac{\partial C_i}{\partial t} + \text{div } \mathbf{N}_i = R_i \right) \text{ soit } \frac{\partial \sum_i z_i F C_i}{\partial t} + \text{div } \sum_i z_i F \mathbf{N}_i = \sum_i z_i F R_i \quad (3.21)$$

Le terme de production/consommation est forcément nul puisque toutes les réactions ayant lieu en solution sont balancées au niveau des charges. Il n'existe pas d'électron libre dans une solution aqueuse. L'équation de conservation de la charge électrique peut donc se réécrire :

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \text{div } \mathbf{j} = 0 \quad (3.22)$$

et en prenant en compte la permanence de l'écoulement :

$$\text{div } \mathbf{j} = 0 \quad (3.23)$$

### Électroneutralité de la solution

La charge électrique se conserve dans la solution, mais des inhomogénéités dans les concentrations des anions et des cations pourraient aboutir à de fortes concentrations de charges localement. En fait, il n'en est rien. Une inhomogénéité aboutissant à l'émergence d'une charge électrique est très vite comblée, comme il va l'être démontré dans la suite.

Considérons qu'une certaine densité de charge  $\rho_e$  émerge dans le bain. Son évolution temporelle est régie par l'équation instationnaire de conservation de la charge électrique (3.22). La densité de courant apparaissant dans cette équation est donnée par (3.11) dans un électrolyte. En combinant ces deux équations, il vient :

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \text{div}(\rho_e \mathbf{V}) - \text{div} \left( \sum_i z_i F D_i \mathbf{grad } C_i \right) - \text{div}(\sigma \mathbf{grad } \phi) = 0 \quad (3.24)$$

Le terme de migration peut être réécrit en utilisant le champ électrique  $\mathbf{E} = -\mathbf{grad } \phi$ , puis en considérant la conductivité électrique constante et en intégrant l'équation de Maxwell-Gauss

$$\text{div } \mathbf{E} = \frac{\rho_e}{\varepsilon} \quad (3.25)$$

où  $\varepsilon$  est la permittivité électrique de la solution, il est possible d'arriver à une équation d'évolution pour la densité de charge électrique :

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \text{div}(\rho_e \mathbf{V}) + \frac{\sigma}{\varepsilon} \rho_e = \sum_i z_i F D_i \Delta C_i \quad (3.26)$$

Pour des ordres de grandeur des paramètres correspondant aux expériences menées au chapitre précédent ( $L \sim 10^{-2} \text{ m}$ ,  $V \sim 10^{-1} \text{ m/s}$ ,  $\sigma \sim 10 \text{ S/m}$ ,  $\varepsilon = 78. \varepsilon_0 \sim 10^{-10} \text{ F/m}$ ), le second terme

du membre de gauche est de l'ordre de  $10.\rho_e$  alors que le troisième terme est de l'ordre de  $10^{11}.\rho_e$ . Le second terme est donc négligeable et l'on obtient l'équation de relaxation suivante :

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \frac{1}{\tau} \rho_e = \sum_i z_i F D_i \Delta C_i \quad \text{où } \tau = \frac{\varepsilon}{\sigma} \sim 10^{-11} \text{ s} \quad (3.27)$$

Une solution stationnaire de cette équation est :

$$\rho_e = \tau \sum_i z_i F D_i \Delta C_i \sim 10^{-6} \text{ C/m}^3 \quad (3.28)$$

Cette densité de charge est de l'ordre de grandeur de la charge locale qui peut être trouvée dans l'eau pure, elle sera donc assimilée à une charge nulle. Le temps de retour à cet état de charge nulle après l'émergence de la densité de charge  $\rho_e$  dans la solution est de l'ordre de  $\tau$ , intervalle de temps bien plus court que ce qui était observable dans les expériences réalisées. La densité de charge volumique dans les solutions prises en considération sera donc considérée comme nulle.

Ceci a pour conséquences que l'équation (3.23) est valable même si l'écoulement n'est pas permanent, et qu'il existe alors une relation supplémentaire entre les concentrations des différentes espèces chargées :

$$\sum_i z_i F C_i = 0 \quad (3.29)$$

La prise en compte de cette relation permet de ne résoudre que N-1 équations de conservation des espèces en solution et d'en déduire la dernière concentration.

De plus, le courant de convection  $j_C$  dans (3.11) est nul. La densité de courant devient :

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_D + \mathbf{j}_M = - \sum_i z_i F D_i \mathbf{grad} C_i - \sigma \mathbf{grad} \phi \quad (3.30)$$

Sous l'hypothèse que les coefficients de diffusion et la conductivité électrique sont constants, G.B. Ngo Boum a proposé lors de sa thèse [23] une formulation de la densité de courant sous la forme d'un gradient unique, en introduisant le potentiel efficace  $f$  :

$$f = \phi - \sum_i \frac{z_i F D_i}{\sigma} C_i \quad (3.31)$$

G.B. Ngo Boum n'avait inclus que l'espèce électroactive dans l'expression de  $f$ , mais il est possible d'y faire figurer tous les ions présents en solution, surtout s'il y a plusieurs espèces électroactives, comme dans les solutions de ferri/ferrocyanure.

L'expression de la densité de courant devient, en fonction du potentiel efficace :

$$\mathbf{j} = -\sigma \mathbf{grad} f \quad (3.32)$$

et l'équation de conservation de la charge se réduit à :

$$\Delta f = 0 \quad (3.33)$$

en supposant la conductivité électrique constante.

### Système d'équations à résoudre

Toutes les équations régissant le comportement de la solution et des espèces qu'elle transporte sont regroupées dans le système suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{div}(\mathbf{V}) = 0 \\ \mathbf{V} \cdot \text{grad} \mathbf{V} = -\frac{1}{\rho} \text{grad} P^* + \nu \Delta \mathbf{V} \\ \mathbf{j} = -\sigma \text{grad} f \\ \Delta f = 0 \\ \left\{ \begin{array}{ll} \mathbf{V} \cdot \text{grad} C_i = D_i \Delta C_i + \text{div} (u_i C_i \text{grad} \phi) & \text{pour les espèces support} \\ \mathbf{V} \cdot \text{grad} C_i = D_i \Delta C_i & \text{pour les espèces actives} \end{array} \right. \\ \text{pour les espèces } (i) \text{ de } 1 \text{ à } N-1 \\ \sum_i z_i F C_i = 0 \end{array} \right. \quad (3.34)$$

A ce système s'ajoutent des conditions aux limites du domaine pris en compte qui permettent de résoudre l'ensemble.

### 3.1.3 Conditions aux limites

Les deux types de conditions aux limites qui seront étudiées ici sont celles qui seront utilisées pour résoudre les simulations du canal immergé dans le cylindre correspondant aux conditions expérimentales du chapitre précédent : la paroi isolante et la paroi conductrice, avec deux possibilités, anode et cathode.

Pour toutes les parois, il existe une condition commune qui est l'adhérence du fluide à la paroi. Le vecteur vitesse est donc nul sur toutes les parois :  $\mathbf{V} = \mathbf{0}$ . Restent à déterminer, pour pouvoir résoudre le système, les valeurs correspondant au potentiel efficace et aux espèces présentes en solution. Pour ces grandeurs, il est possible soit d'imposer leur valeur, soit d'imposer leur flux diffusif entrant normal à la paroi, selon ce qui est connu. Si  $D$  est la diffusivité de la grandeur  $X$ , le flux diffusif à imposer le cas échéant est (le flux convectif de  $X$  est nul au niveau de la paroi vu que la vitesse y est égale à 0) :

$$\mathbf{J}_X \cdot \mathbf{n} = -D \text{grad} X \cdot \mathbf{n} = -D \frac{\partial X}{\partial n} \bigg|_{\text{paroi}} \quad (3.35)$$

où  $\mathbf{n}$  est la normale entrante à la paroi.

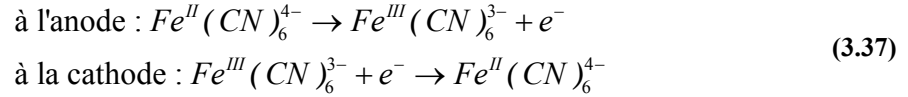
#### Paroi isolante

Au niveau des parois isolantes, aucun flux ne traverse. Les conditions aux limites sont donc des flux nuls pour toutes les grandeurs :

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_f \cdot \mathbf{n} = \mathbf{j} \cdot \mathbf{n} = -\sigma \frac{\partial f}{\partial n} \bigg|_{\text{paroi}} &= 0 \\ \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{n} &= 0 \text{ pour toutes les espèces } (i) \text{ de } 1 \text{ à } N-1 \end{aligned} \quad (3.36)$$

### Paroi conductrice

Au niveau des électrodes, deux comportements existent selon si la cinétique est contrôlée par le transfert de matière (limite diffusionnelle) ou par le transfert de charges. Le régime de contrôle par le transfert de matière se rencontre pour le cas du ferri/ferrocyanure. Pour ce système électrochimique, les réactions aux électrodes sont :



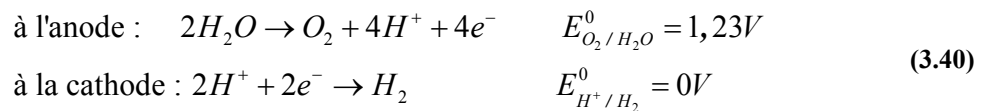
Pour chaque électrode, les grandeurs pour lesquelles il est nécessaire de connaître une condition aux limites sont le potentiel efficace  $f$  et les concentrations en ferricyanure  $C_{Fe^{III}}$  et ferrocyanure  $C_{Fe^{II}}$ . En faisant l'hypothèse que le régime limite diffusionnel est atteint aux deux électrodes, la concentration en espèce consommée à chaque électrode est nulle et il est possible de déduire des demi-équations électroniques (2.21) les flux des autres grandeurs utiles.

$$\text{A l'anode : } \begin{cases} C_{Fe^{II}} = 0 \\ \mathbf{J}_{Fe^{III}} \cdot \mathbf{n} = -\mathbf{J}_{Fe^{II}} \cdot \mathbf{n} \\ \mathbf{j} \cdot \mathbf{n} = -F \mathbf{J}_{Fe^{II}} \cdot \mathbf{n} \end{cases} \quad (3.38)$$

$$\text{A la cathode : } \begin{cases} C_{Fe^{III}} = 0 \\ \mathbf{J}_{Fe^{II}} \cdot \mathbf{n} = -\mathbf{J}_{Fe^{III}} \cdot \mathbf{n} \\ \mathbf{j} \cdot \mathbf{n} = F \mathbf{J}_{Fe^{III}} \cdot \mathbf{n} \end{cases} \quad (3.39)$$

Associées à l'hypothèse d'adhérence de l'écoulement aux parois, ces conditions aux limites sont suffisantes pour pouvoir résoudre le système.

Dans le cas où la cinétique de la réaction est contrôlée par le transfert de charges, cas correspondant à l'électrolyse de l'eau de mer, les conditions aux électrodes sont très différentes. Les réactions aux électrodes sont dans ce cas, comme il a été vu au chapitre précédent :



Pour des courants assez élevés passant dans les électrodes, comme c'est le cas pour les applications visées, l'évolution de la densité de courant locale est contrôlée par la surtension locale par l'intermédiaire des lois de Tafel (1.19). D'après F. Cœuret [7], la tension électrique totale aux bornes de la cellule  $U_C$  est la somme de plusieurs tensions et chutes de potentiel au sein de la cellule : les tensions réversibles  $U_0$  et les surtensions d'activation et de concentration à l'anode  $\eta_a$  et à la cathode  $\eta_c$ , la chute ohmique due à la résistivité de l'électrolyte  $R_e I$  ( $R_e$  étant la résistance globale de l'électrolyte) et la chute de potentiel au niveau des connexions électriques (négligée ici).

Il vient donc :

$$U_C = U_0 + \eta_a + R_e I + |\eta_c| \quad (3.41)$$

la surtension cathodique étant toujours comptée négativement.

Les conditions aux limites utiles à l'anode et à la cathode sont les potentiels à l'interface, côté solution  $\phi_{Sa}$  et  $\phi_{Sc}$ . Ces potentiels peuvent être obtenus grâce aux expressions du potentiel réversible et des surtensions :

$$\begin{aligned} U_0 &= E_a - E_c \\ \phi_{Ma} - \phi_{Sa} &= E_a + \eta_a \\ \phi_{Mc} - \phi_{Sc} &= E_c + \eta_c \end{aligned} \quad (3.42)$$

où  $E_a$  et  $E_c$  sont les potentiels d'équilibre à l'anode et à la cathode,  $\phi_{Ma}$  et  $\phi_{Mc}$  les potentiels à l'interface, côté métal. La tension totale dans la cellule étant égale à la différence entre les potentiels des métaux d'électrodes, si l'on considère que le potentiel de la cathode métal est pris comme référence ( $\phi_{Mc} = 0$ ), les équations (3.41) et (3.42) peuvent se réorganiser en :

$$\begin{aligned} \phi_{Sa} &= \phi_{Ma} - E_a - \eta_a = U_C - E_a - \eta_a \\ \phi_{Sc} &= \phi_{Mc} - E_c - \eta_c = -E_c - \eta_c \end{aligned} \quad (3.43)$$

Pour l'électrolyse de l'eau de mer, les valeurs de paramètres données par D. Convert [64] permettent d'accéder aux valeurs des potentiels à l'interface, côté solution :

$$\begin{aligned} \phi_{Sa} &= U_C - 1,5 - 0,3 \ln(j \cdot n) \\ \phi_{Sc} &= 0,2 \ln(|j \cdot n|) \end{aligned} \quad (3.44)$$

$n$  étant la normale entrant dans le domaine.

Ces expressions peuvent se réécrire pour obtenir la densité de courant à l'interface en fonction des potentiels :

$$\begin{aligned} \text{à l'anode : } j \cdot n &= \exp\left(3,33(U_C - 1,5 - \phi_{Sa})\right) \\ \text{à la cathode : } j \cdot n &= \exp(5\phi_{Sc}) \end{aligned} \quad (3.45)$$

Ce sont ces expressions, valables localement en tout point de l'électrode correspondante, qui seront utilisées lors de la résolution numérique des écoulements en eau de mer.

Ces termes sont à croissance exponentielle, ils peuvent donc faire diverger rapidement le calcul si les potentiels sont amenés trop brusquement loin des potentiels d'équilibre, c'est-à-dire si la tension de cellule est montée d'un coup. Pour obtenir les densités de courant souhaitées, la tension a donc été montée graduellement, en faisant converger le calcul à chaque palier. De plus, l'évolution du potentiel dans le domaine de calcul a été limitée entre chaque itération par l'utilisation d'un coefficient de sous-relaxation.

Une fois connus tous les paramètres de l'électrolyse, il est possible d'introduire le champ magnétique pour déterminer son influence sur le système.

## 3.2 Électrolyse sous champ magnétique

Dans les expériences réalisées, le champ magnétique, créé par l'électro-aimant et dans lequel est plongée la cellule, est constant et permanent. Un champ induit, dont l'évolution est régie par l'équation de l'induction [76], apparaît alors au sein de la solution. Cependant, le rapport du champ induit au champ imposé est de l'ordre du nombre de Reynolds magnétique [23] :

$$R_m \sim \mu_m \sigma V_0 L \quad (3.46)$$

où  $\mu_m$  est la perméabilité magnétique de la solution,  $\sigma$  sa conductivité électrique,  $V_0$  une échelle caractéristique de vitesse de l'écoulement et  $L$  une longueur caractéristique.

Dans les cas considérés ici, le nombre de Reynolds magnétique est inférieur à  $10^{-7}$ . Le champ induit est donc très faible et les lignes de champ magnétique ne sont quasiment pas perturbées par l'expérience. Il sera donc considéré dans toute la suite que le champ magnétique est constant, égal au champ imposé.

### 3.2.1 Expression de la densité de courant

D'après E. Tronel-Peyroz et A. Olivier [4], pour une solution électrolytique au repos soumise à un champ magnétique, la densité de courant peut s'exprimer par :

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}' - \sum_i z_i F \mathbf{D}_i \text{grad } C_i \quad (3.47)$$

où  $\sigma$  et  $\mathbf{D}_i$  sont les tenseurs conductivité électrique et diffusivité moléculaire de l'espèce ( $i$ ) qui dépendent du champ magnétique. Il a été vu au premier chapitre que ces grandeurs perdent leur caractère tensoriel dans les conditions expérimentales envisagées ici. Par ailleurs, l'expression précédente étant valable pour un fluide au repos, c'est-à-dire dans le référentiel lié à l'écoulement, il est nécessaire d'effectuer un changement de référentiel pour obtenir la densité de courant observée dans le référentiel du laboratoire.

Soit  $\mathbf{V}$  la vitesse de l'écoulement, le changement de référentiel implique des transformations sur les champs électrique et magnétique appelées transformations de Lorentz :

$$\begin{cases} \mathbf{E}' = \mathbf{E} + \mathbf{V} \times \mathbf{B} \\ \mathbf{B}' = \mathbf{B} - \frac{1}{c^2} \mathbf{V} \times \mathbf{E} \end{cases} \quad (3.48)$$

Aux ordres de grandeur de vitesse considérés, le champ magnétique est pratiquement invariant par le changement de référentiel. Seule la modification du champ électrique sera prise en compte. L'expression de la densité de courant dans le référentiel du laboratoire est donc modifiée ainsi par la présence du champ magnétique :

$$\mathbf{j} = \sigma (\mathbf{E} + \mathbf{V} \times \mathbf{B}) - \sum_i z_i F \mathbf{D}_i \text{grad } C_i = -\sigma \text{grad } f + \sigma \mathbf{V} \times \mathbf{B} \quad (3.49)$$

Pour les applications visées ici, le courant induit  $\sigma \mathbf{V} \times \mathbf{B}$  n'est pas toujours négligeable, l'expression de la densité de courant sera donc utilisée telle quelle. Pour la propulsion en eau de mer, il n'y a pas de terme de diffusion, et le courant se réduit à  $\mathbf{j} = \sigma (\mathbf{E} + \mathbf{V} \times \mathbf{B})$ .

### 3.2.2 Forces engendrées par le champ magnétique

La seule force engendrée par le champ magnétique considérée dans le cadre de cette thèse est la force de Lorentz, résultant de l'interaction d'un courant électrique avec le champ magnétique. Sous l'hypothèse d'électroneutralité de la solution électrolytique, la densité volumique de force a pour expression :

$$\mathbf{F}_L = \mathbf{j} \times \mathbf{B} \quad (3.50)$$

Cette force s'ajoute aux termes de forces volumiques dans l'équation de Navier-Stokes.

D'après l'expression de la densité de courant trouvée précédemment, la force de Lorentz peut s'écrire ainsi :

$$\mathbf{F}_L = -\sigma \mathbf{grad} f \times \mathbf{B} + \sigma (\mathbf{V} \times \mathbf{B}) \times \mathbf{B} = -\sigma \mathbf{grad} f \times \mathbf{B} + \sigma (\mathbf{V} \cdot \mathbf{B}) \mathbf{B} - \sigma B^2 \mathbf{V} \quad (3.51)$$

Le premier terme du membre de droite est la force propulsive, issue du courant électrique imposé dans la solution. Le deuxième terme est quasiment nul étant donné que la vitesse de l'écoulement est perpendiculaire au champ magnétique dans le canal. Le dernier terme est équivalent à un frottement visqueux et a tendance à freiner l'écoulement, d'autant plus que le champ magnétique est intense. Ce terme a été négligé dans de nombreux travaux, mais il ne peut pas l'être ici puisque pour des valeurs de champ magnétique jusqu'à 13 T, il peut atteindre un dixième de la valeur du terme propulsif. Cette valeur est beaucoup plus faible pour des valeurs de champ plus modérées, ce qui justifie les approximations antérieures.

### 3.2.3 Équations générales sous champ magnétique

Les nouveaux termes induits par le champ magnétique sont inclus au système général d'équations à résoudre (3.34) pour former le système suivant. Par la suite, seules les équations de conservation des espèces électroactives seront résolues, puisque ce sont les seules espèces qui présentent une répartition utile pour le calcul de la densité de courant ; les équations relatives aux autres espèces sont donc retirées du système à partir d'ici.

$$\begin{cases} \operatorname{div}(\mathbf{V}) = 0 \\ \mathbf{V} \cdot \mathbf{grad} \mathbf{V} = -\frac{1}{\rho} \mathbf{grad} P^* + \nu \Delta \mathbf{V} + \frac{1}{\rho} \mathbf{j} \times \mathbf{B} \\ \mathbf{j} = -\sigma \mathbf{grad} f + \sigma \mathbf{V} \times \mathbf{B} \\ \Delta f = \operatorname{div}(\mathbf{V} \times \mathbf{B}) \\ \mathbf{V} \cdot \mathbf{grad} C_i = D_i \Delta C_i \quad \text{pour les espèces actives} \end{cases} \quad (3.52)$$

Les conditions aux limites exposées en 3.1.3 ne sont pas modifiées par la présence du champ magnétique. Seule l'expression de la condition pour la densité de courant traversant les parois possède une nouvelle expression :

$$\mathbf{j} \cdot \mathbf{n} = (-\sigma \mathbf{grad} f + \sigma \mathbf{V} \times \mathbf{B}) \cdot \mathbf{n} = -\sigma \left( \frac{\partial f}{\partial n} \right)_{\text{paroi}} \quad (3.53)$$

La vitesse étant nulle à la paroi, l'expression finale de cette condition aux limites est la même qu'en l'absence de champ magnétique.

### 3.3 Adimensionnalisation

#### 3.3.1 Équations adimensionnalisées

Le système d'équations établi ci-dessus va être adimensionnalisé en rapportant les paramètres qui s'y trouvent à des valeurs de références choisies de manière à caractériser judicieusement le problème :

- une échelle de longueur  $L$ , pour adimensionner gradient, divergence et laplacien ;
- une vitesse de référence  $V_0$  ;
- une pression de référence  $P_0$ , liée à la vitesse de référence par  $P_0 = \rho V_0^2$  ;
- une concentration de référence  $C_0$  ;
- un potentiel efficace de référence  $f_0 = nFDC_0/\sigma$
- un courant électrique de référence  $j_0$ , correspondant au régime limite diffusionnel  $j_{0D} = j_L = nFk_d C_0$  ou au régime limité par le transfert de charges  $j_{0T} = \sigma E_0$ , où  $E_0$  est un champ électrique de référence ;
- le champ magnétique étant constant, de valeur  $B_0$  suivant la direction  $z$ , sa valeur sera intégrée directement aux paramètres adimensionnels.

Les équations sont alors réécrites à partir des quantités sans dimensions suivantes :

$$(x', y', z') = \left( \frac{x}{L}, \frac{y}{L}, \frac{z}{L} \right), \quad \mathbf{V}' = \frac{\mathbf{V}}{V_0}, \quad P' = \frac{P}{P_0}, \quad C'_i = \frac{C_i}{C_0}, \quad f' = \frac{f}{f_0}, \quad \mathbf{j}' = \frac{\mathbf{j}}{j_0}, \quad E' = \frac{E}{E_0} \quad (3.54)$$

Dans le cas où le courant est limité par la diffusion (ferri/ferrocyanure), le système (3.52) est adimensionnalisé en :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{div}'(\mathbf{V}') = 0 \\ \mathbf{V}' \cdot \text{grad}' \mathbf{V}' = -\text{grad}' P'^* + \frac{1}{Re} \Delta' \mathbf{V}' + \frac{Sh.M_d}{Re^2.Sc} \mathbf{j}' \times \mathbf{e}_z \\ \mathbf{j}' = -\text{grad}' f' + K \mathbf{V}' \times \mathbf{e}_z \\ \Delta' f' = K \text{div}(\mathbf{V}' \times \mathbf{e}_z) \\ \mathbf{V}' \cdot \text{grad}' C'_i = \frac{1}{Pe} \Delta' C'_i \quad \text{pour } Fe^{III} \text{ et } Fe^{II} \end{array} \right. \quad (3.55)$$

Ces équations font apparaître un certain nombre de groupements sans dimension. Ces groupements peuvent être exprimés sous la forme de produits de nombres sans dimension représentant les paramètres du problème. Ces nombres sont définis à partir des quantités de référence déterminées ci-avant et des propriétés physico-chimiques du fluide. Certains d'entre eux sont bien connus en mécanique des fluides et en transfert de matière. D'autres sont plus spécifiques aux domaines électrochimique et électromagnétique. Ces nombres et leurs significations sont donnés dans la suite.



**Nombre de Reynolds,  $Re$** 

$$Re = \frac{V_0 L}{\nu} \quad (3.56)$$

Couramment utilisé en présence d'écoulements fluides en convection forcée, il définit le rapport des forces d'inertie aux forces visqueuses. Il est construit à partir d'une vitesse et d'une longueur caractéristiques de l'écoulement et permet ainsi de définir le régime hydrodynamique. Lorsque ce nombre est très grand, l'écoulement est turbulent et entièrement dominé par l'inertie. Dans le cas contraire, le régime est laminaire et gouverné par la viscosité.

**Nombre de Sherwood,  $Sh$** 

$$Sh = \frac{k_d L}{D} \quad (3.57)$$

Ce nombre représente le rapport entre le transfert total de masse à une paroi et le transfert par diffusion. Ce dernier mode de transfert existant toujours en solution, le transfert total ne peut pas être moins efficace que la diffusion seule. Le nombre de Sherwood est donc toujours supérieur ou égal à 1.

**Facteur de magnéto-diffusion,  $M_d$** 

$$M_d = \frac{nFC_0 B_0 L^2}{\rho \nu} \quad (3.58)$$

Paramètre introduit par S. Mori et al [77] en 1994, son rapport au nombre de Schmidt représente le carré du rapport entre la force électromagnétique et la force visqueuse. C'est ce nombre qui reflète l'influence du champ magnétique sur l'écoulement en régime limite diffusionnel. Sous ce régime, les corrélations mettant en jeu le champ magnétique seront exprimées en fonction de ce nombre.

**Nombre de Schmidt,  $Sc$** 

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (3.59)$$

Il définit le rapport de la vitesse de diffusion visqueuse à la vitesse de diffusion moléculaire. Dans le cas des solutions électrolytiques étudiées ici, ce nombre est très grand, au moins de l'ordre de 1000. La diffusion de la matière a donc lieu à une vitesse très inférieure à celle de la diffusion de la quantité de mouvement. Dans le cas des écoulements de type couche limite, la comparaison des temps caractéristiques de convection et de diffusion visqueuse et moléculaire permet de déduire une relation entre les épaisseurs de couche limite hydrodynamique  $\delta_h$  et de diffusion moléculaire  $\delta_d$ , qui est fonction du nombre de Schmidt :  $\delta_d/\delta_h \sim Sc^{-1/3}$ . Ce rapport est de l'ordre de  $10^{-1}$ , ce qui signifie que la couche limite de diffusion reste confinée dans la zone de proche paroi de la couche limite hydrodynamique.

**Facteur de charge,  $K$** 

$$K = \frac{E_0}{V_0 B_0} \quad (3.60)$$

Ce nombre a été introduit au premier chapitre. Son inverse représente le rapport entre l'énergie électrique utile transférée au fluide et l'énergie totale apportée au fluide, et donc le rendement électrique. Le facteur de charge est donc toujours supérieur à 1, mais plus il est proche de 1 plus le rendement du système est élevé.

**Nombre de Péclet,  $Pe$** 

$$Pe = \frac{V_0 L}{D} \quad (3.61)$$

Rapport des flux convectif et diffusif d'une espèce en solution, ce nombre est analogue au nombre de Reynolds pour le transport de matière. Il est égal au produit du nombre de Reynolds par le nombre de Schmidt :  $Pe = Re.Sc$ . Ce nombre porte le nom d'Eugène Péclet, physicien français et cofondateur de l'Ecole centrale des arts et manufactures en 1829.

Dans le cas où le courant est limité par le transfert de charge (eau de mer), le système (3.52) est adimensionnalisé en :

$$\begin{cases} \text{div}'(\mathbf{V}') = 0 \\ \mathbf{V}' \cdot \text{grad}' \mathbf{V}' = -\text{grad}' P^{*'} + \frac{1}{Re} \Delta' \mathbf{V}' + N \mathbf{j}' \times \mathbf{e}_z \\ \mathbf{j}' = E' + K \mathbf{V}' \times \mathbf{e}_z \\ \text{div}'(\mathbf{j}') = 0 \end{cases} \quad (3.62)$$

Un nouveau nombre sans dimension fait son apparition, le paramètre d'interaction  $N$  :

**Paramètre d'interaction,  $N$** 

$$N = \frac{\sigma E_0 B_0 L}{\rho V_0^2} \quad (3.63)$$

Ce nombre représente le rapport des forces électromagnétiques aux forces d'inertie. Il reflète l'influence du champ magnétique sur l'écoulement en régime limité par le transfert de charge. Sous ce régime, les corrélations mettant en jeu le champ magnétique seront exprimées en fonction de ce paramètre.

En fait, seuls quatre nombres sans dimension parmi les précédents sont indépendants et suffisent à caractériser l'écoulement. Les autres peuvent s'en déduire en combinant les premiers.

Une fois définis les nombres sans dimension décrivant l'écoulement, les relations entre ces paramètres vont être établies, en fonction des conditions expérimentales.

### 3.3.2 Relations entre les nombres sans dimension

Beaucoup de travaux dans la littérature concernent le transfert de matière par convection-diffusion entre un liquide et une surface solide. Le coefficient de transfert de matière  $k_d$  ou son équivalent adimensionnel le nombre de Sherwood  $Sh$  y est souvent déterminé au travers de corrélations empiriques entre les nombres sans dimension, étant donné que la complexité des situations réelles n'autorise en général pas de solutions théoriques.

Concernant les écoulements en convection forcée, de nombreuses configurations ont été étudiées et les corrélations qui en découlent sont en général de la forme :

$$Sh = \gamma \cdot Re^\alpha \cdot Sc^\beta \quad (3.64)$$

avec les coefficients  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  dépendant de la configuration et du régime étudié.

Les différentes configurations étudiées expérimentalement vont être passées en revue afin d'établir les corrélations correspondantes.

#### Corrélations en régime limite diffusionnel en régime hydrodynamique établi

Parmi les cas étudiés expérimentalement, ce régime correspond à l'écoulement d'une solution de ferri/ferrocyanure dans le canal étroit (distance entre les électrodes de 1 mm). Dans ce cas, le nombre de Reynolds est très petit à cause de la faible largeur du canal et des petites vitesses circulant à l'intérieur. Dans l'équation de Navier-Stokes du système (3.55), le terme d'inertie est alors négligeable et il s'opère un équilibre entre les forces visqueuses et les forces électromagnétiques. Cet équilibre peut s'exprimer par l'équivalence des nombres sans dimension associés à ces forces :

$$\frac{1}{Re} \sim \frac{Sh \cdot M_d}{Re^2 \cdot Sc} \quad \text{soit} \quad Sh \cdot M_d \sim Re \cdot Sc \quad (3.65)$$

L'adjonction de l'équation (3.64) permet de voir clairement qu'il existe un couplage entre l'hydrodynamique et le transfert de masse dans cet écoulement. La résolution simultanée des équations (3.64) et (3.65) permet d'éliminer l'un des nombres sans dimension et d'exprimer explicitement l'un des nombres restant. Le paramètre de contrôle de l'écoulement est ici le facteur de magnéto-diffusion, il ne sera donc pas éliminé des équations. En éliminant le nombre de Reynolds, on obtient l'expression du nombre de Sherwood en fonction de  $M_d$  et  $Sc$ . En éliminant le nombre de Sherwood, on obtient l'expression du nombre de Reynolds en fonction de  $M_d$  et  $Sc$  :

$$Sh = \gamma_1 \cdot M_d^{\frac{\alpha}{1-\alpha}} \cdot Sc^{\frac{\beta-\alpha}{1-\alpha}} \quad (3.66)$$

$$Re = \gamma_2 \cdot M_d^{\frac{1}{1-\alpha}} \cdot Sc^{\frac{\beta-1}{1-\alpha}} \quad (3.67)$$

La solution de Lévêque [78] donne la valeur du transfert de matière dans un canal où le régime hydrodynamique est entièrement développé et où les couches limites de diffusion sont encore en développement. Cette solution comporte comme coefficients  $\alpha = \beta = 1/3$ . En intégrant ces coefficients dans les équations (3.66) et (3.67), les corrélations entre le transfert de matière, puis la vitesse de l'écoulement, et le champ magnétique sont celles-ci :

$$Sh = \gamma_1 \cdot M_d^{1/2} \quad (3.68)$$

$$Re = \gamma_2 \cdot M_d^{3/2} \cdot Sc^{-1} \quad (3.69)$$

La corrélation (3.68) correspond à une densité de courant variant avec  $B^{1/2}$ . Cette corrélation semi-empirique est en accord avec les résultats expérimentaux pour une solution de ferri/ferrocyanure en courant limite dans un canal étroit, exposés aux paragraphes 2.2.2 et 2.2.3.

### Corrélations en régime limite diffusionnel en régime hydrodynamique non-établi

Dans les canaux moyen et large (distance entre les électrodes de 12 et 25 mm), l'écoulement d'une solution de ferri/ferrocyanure n'est pas établi en sortie du canal. Dans ces cas, le nombre de Reynolds est élevé, voire très élevé puisqu'il peut y avoir transition vers la turbulence. Dans l'équation de Navier-Stokes du système (3.55), le terme d'inertie l'emporte alors sur le terme de viscosité et il s'opère un équilibre entre les forces d'inertie et les forces électromagnétiques. Cet équilibre peut s'exprimer par l'équivalence des nombres sans dimension associés à ces forces :

$$\frac{Sh \cdot M_d}{Re^2 \cdot Sc} \sim 1 \quad \text{soit} \quad Sh \cdot M_d \sim Re^2 \cdot Sc \quad (3.70)$$

L'adjonction de l'équation (3.64) illustre encore le couplage entre l'hydrodynamique et le transfert de masse dans cette configuration. La résolution simultanée des équations (3.64) et (3.70) permet d'éliminer l'un des nombres sans dimension et d'exprimer explicitement l'un des nombres restant. Le paramètre de contrôle de l'écoulement étant encore le facteur de magnéto-diffusion, il ne sera pas éliminé des équations. De la même façon qu'au paragraphe précédent, le nombre de Reynolds et le nombre de Sherwood s'expriment en fonction de  $M_d$  et  $Sc$  par :

$$Sh = \gamma_1 \cdot M_d^{\frac{\alpha}{2-\alpha}} \cdot Sc^{\frac{2\beta-\alpha}{2-\alpha}} \quad (3.71)$$

$$Re = \gamma_2 \cdot M_d^{\frac{1}{2-\alpha}} \cdot Sc^{\frac{\beta-1}{2-\alpha}} \quad (3.72)$$

En régime laminaire, pour un nombre de Reynolds pas trop petit, les couches limites de diffusion et hydrodynamique sont toutes les deux en développement sur toute la longueur du canal. Pour déterminer la corrélation du transfert de matière avec le nombre de Reynolds, il est donc possible d'assimiler le canal à deux plaques planes parallèles n'interagissant pas l'une avec l'autre. Des corrélations du transfert sur des plaques planes existent [78] et correspondent à des coefficients  $\alpha = 1/2$  et  $\beta = 1/3$ .

En intégrant ces coefficients dans les équations (3.71) et (3.72), les corrélations entre le transfert de matière, puis la vitesse de l'écoulement, et le champ magnétique deviennent :

$$Sh = \gamma_1 \cdot M_d^{1/3} \cdot Sc^{1/9} \quad (3.73)$$

$$Re = \gamma_2 \cdot M_d^{2/3} \cdot Sc^{-4/3} \quad (3.74)$$

La corrélation (3.73) correspond à une densité de courant variant avec  $B^{1/3}$ . Elle est en accord avec les résultats expérimentaux pour une solution de ferri/ferrocyanure en courant

limite dans les canaux moyen et large, sous des champs magnétiques inférieurs à une valeur critique de 3 à 7 T selon les cas exposés aux paragraphes 2.2.2 et 2.2.3. La corrélation (3.74) correspond à une vitesse axiale dans le canal variant avec  $B^{2/3}$ . Elle est en accord avec les résultats expérimentaux du paragraphe 2.2.6 pour les mêmes conditions expérimentales que ci-dessus.

En régime turbulent, les couches limites de diffusion et hydrodynamique sont aussi en développement sur toute la longueur du canal. En assimilant le canal à deux plaques planes parallèles et en utilisant l'analogie de Chilton-Colburn [78], les coefficients recherchés prennent les valeurs  $\alpha = 4/5$  et  $\beta = 1/3$ .

En intégrant ces coefficients dans les équations (3.71) et (3.72), les corrélations entre le transfert de matière, puis la vitesse de l'écoulement, et le champ magnétique deviennent :

$$Sh = \gamma_1 \cdot M_d^{2/3} \cdot Sc^{-1/9} \quad (3.75)$$

$$Re = \gamma_2 \cdot M_d^{5/6} \cdot Sc^{-5/9} \quad (3.76)$$

La corrélation (3.75) correspond à une densité de courant variant avec  $B^{2/3}$ . Elle est en accord avec les résultats expérimentaux pour une solution de ferri/ferrocyanure en courant limite dans les canaux moyen et large, sous des champs magnétiques supérieurs à une valeur critique de 3 à 7 T selon les cas exposés aux paragraphes 2.2.2 et 2.2.3. La corrélation (3.76) correspond à une vitesse axiale dans le canal variant avec  $B^{5/6}$ . Elle est en accord avec les résultats expérimentaux du paragraphe 2.2.6 pour les mêmes conditions expérimentales que ci-dessus.

### Corrélations en régime de limitation du courant par le transfert de charges

Parmi les cas étudiés expérimentalement, ce régime correspond à l'écoulement d'une solution de chlorure de sodium dans le canal large (distance entre les électrodes de 25 mm). Dans ce cas, les mesures de vitesses du chapitre précédent permettent d'évaluer le nombre de Reynolds dans une plage comprise entre  $10^3$  et  $10^4$ . Pour un écoulement dans une conduite, la transition vers la turbulence s'effectue pour un nombre de Reynolds entre 2300 et 4000 [78]. Les cas étudiés expérimentalement sont donc pour certains laminaires et pour d'autres turbulents, mais dans tous les cas, le terme visqueux dans l'équation de Navier-Stokes du système (3.62) est dominé par les termes d'inertie et de forces électromagnétiques. Il existe donc un équilibre entre ces deux dernières forces qui peut s'exprimer par l'équivalence des nombres sans dimension associés, soit :

$$N \sim 1 \quad (3.77)$$

En développant l'expression du paramètre d'interaction et en y remplaçant le champ électrique de référence par l'expression de la densité de courant de référence correspondante, il vient :

$$N = \frac{\sigma E_0 B_0 L}{\rho V_0^2} = \frac{j_0 B_0 L}{\rho V_0^2} \sim 1 \quad \text{soit} \quad V_0 \sim \sqrt{\frac{j_0 B_0 L}{\rho}} \quad (3.78)$$

La vitesse de référence de l'écoulement est donc proportionnelle à la racine carrée de la densité de courant et du champ magnétique, comme il a été observé au chapitre précédent.

## 3.4 Outil numérique

### 3.4.1 Généralités sur l'outil numérique

Il a été choisi dans le cadre de cette thèse de travailler avec le code commercial de calcul thermohydraulique FLUENT, disponible au laboratoire. Le code FLUENT est un code général conçu pour la modélisation d'écoulements de fluides. Il permet également de tenir compte des transferts de chaleur au sein du fluide, du transport d'espèces en solution avec éventuellement des réactions chimiques et du transport de scalaires passifs. Seule cette dernière possibilité sera utilisée ici. Comme la plupart des outils commerciaux de modélisation, il comporte tous les éléments de base utiles dans les étapes de traitement et de résolution numérique, à savoir un mailleur, un solveur et un postprocesseur propres.

Le mailleur « GAMBIT » permet de représenter des géométries bi- ou tridimensionnelles plus ou moins complexes. Les plus complexes sont générées à l'aide d'un mailleur non structuré. Le mailleur structuré, moins performant pour des géométries complexes, est suffisant pour les types de maillages à générer ici et c'est lui qui a servi pour mailler les cas étudiés. Les forts nombres de Schmidt existant dans les cas étudiés impliquent des échelles de transferts de masse très petites. Ceci pose un problème de maillage car, pour décrire complètement le phénomène dans la couche de diffusion, on est amené à travailler avec des maillages très raffinés donc très lourds. Une attention particulière doit donc être consacrée au choix du maillage, afin que ce dernier soit adapté et surtout optimisé pour le calcul effectué.

Le solveur « FLUENT » résout, en ce qui concerne la mécanique des fluides, les équations de continuité et de Navier-Stokes. Les régimes d'écoulements laminaires ou turbulents sont envisageables. Plusieurs modèles d'écoulements turbulents sont proposés, dont les plus courants sont le modèle  $k-\varepsilon$ , le modèle  $k-\varepsilon$  renormalisé, le modèle RSM qui résout les équations de transport des contraintes visqueuses et un modèle LES de simulation des grandes échelles. Sur le plan numérique, ce travail a vocation à adapter le code FLUENT au calcul de transfert de matière en présence de champ magnétique.

Les équations du modèle laminaire, résolues dans le cas d'un écoulement bidimensionnel, incompressible sont les suivantes, analogues à celles du système (3.34) :

$$\text{div}(\mathbf{V}) = 0 \quad (3.79)$$

$$\mathbf{V} \cdot \text{grad} \mathbf{V} = -\frac{1}{\rho} \text{grad} P^* + \nu \Delta \mathbf{V} + S_V \quad (3.80)$$

où  $S_V$  est un terme source défini par l'utilisateur qui contient ici les forces de Lorentz.

Le code FLUENT prévoit aussi la résolution d'une ou plusieurs équations de transport supplémentaires. Ces dernières sont de la forme :

$$\mathbf{V} \cdot \text{grad} (\rho \Phi) = \text{div} (\Gamma \text{grad} \Phi) + S_\Phi \quad (3.81)$$

dans laquelle  $\Phi$  est le scalaire transporté, défini par unité de masse,  $\Gamma$  est le coefficient de diffusion de ce scalaire et  $S_\Phi$  un terme source. Le terme convectif peut être annulé pour être ramené à une équation de Laplace.

La méthode numérique des volumes finis est utilisée pour la discrétisation des équations sur la grille de calcul. Le principe de base étant la conservation des flux des différentes quantités aux interfaces entre deux cellules adjacentes. L'estimation des gradients de ces quantités se réalise à l'aide de schémas de discrétisation d'ordre un, deux ou trois, choisis par l'utilisateur. En règle générale, le schéma upwind [79] du second ordre sera utilisé, à moins qu'il ne converge pas. Dans ce cas, le schéma upwind du premier ordre sera utilisé. L'algorithme SIMPLE a été utilisé pour la résolution des équations. A chaque élément du maillage correspond la valeur discrète de chacune des variables au centre de l'élément. Des bilans scalaires sont réécrits sur chaque élément – selon le principe de la méthode des volumes finis – et conduisent aux systèmes discrets à résoudre.

L'introduction des conditions aux limites du problème est plus délicat dans la mesure où le code ne prévoit que l'usage de conditions aux limites classiques : condition directe sur la variable (de type Dirichlet) ou condition indirecte sur le flux de cette variable (de type Neumann). La prise en compte des conditions exposées au paragraphe 3.1.3 a donc nécessité une adaptation du code. Cependant, le code FLUENT, assez souple, permet une personnalisation de tous ses paramètres par le biais de la programmation de fonctions définies par l'utilisateur intervenant dans les étapes de résolution.

### 3.4.2 Maillages utilisés

Les cas modélisés correspondent aux canaux de largeurs 1 et 25 mm utilisés pour les expériences, placés dans le cylindre contenant la solution. En négligeant l'effet des forces gravitationnelles, le plan coupant le canal en son milieu, perpendiculairement aux électrodes devient un plan de symétrie. Grâce à cette considération, il a pu être envisagé une résolution du cas en 2 dimensions.

Les Figures 3.2 et 3.3 présentent les maillages pour les canaux de 25 mm et 1 mm de large, respectivement (les résultats pour le canal de 10 mm de large étant de la même nature que ceux du canal large, il n'a pas été modélisé). Ces maillages ont été raffinés au niveau des parois pour résoudre les échelles de la couche limite hydrodynamique (voir Figure 3.1), mais pour pouvoir résoudre les échelles de la couche de diffusion, ils ont été raffinés dix fois plus à la surface des électrodes et au niveau de leurs bords (voir Figure 3.4).

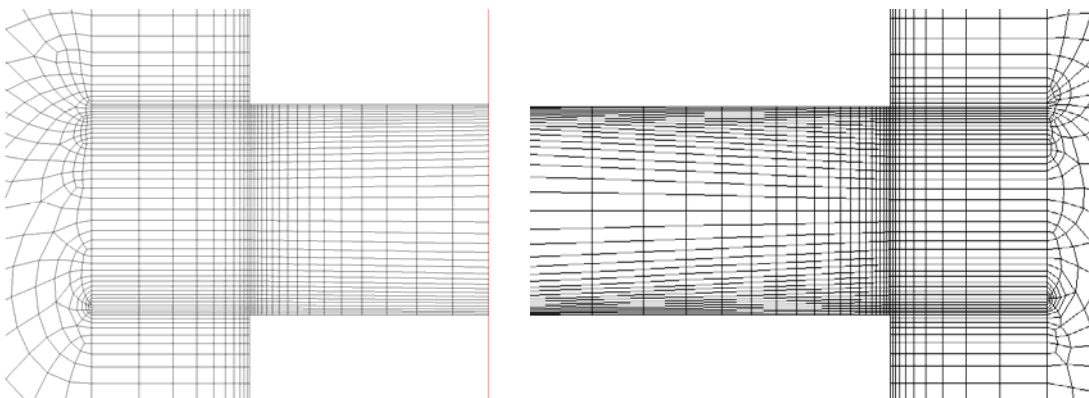


Figure 3.1 – Raffinement du maillage au niveau des parois, pour le canal de 1 mm de large

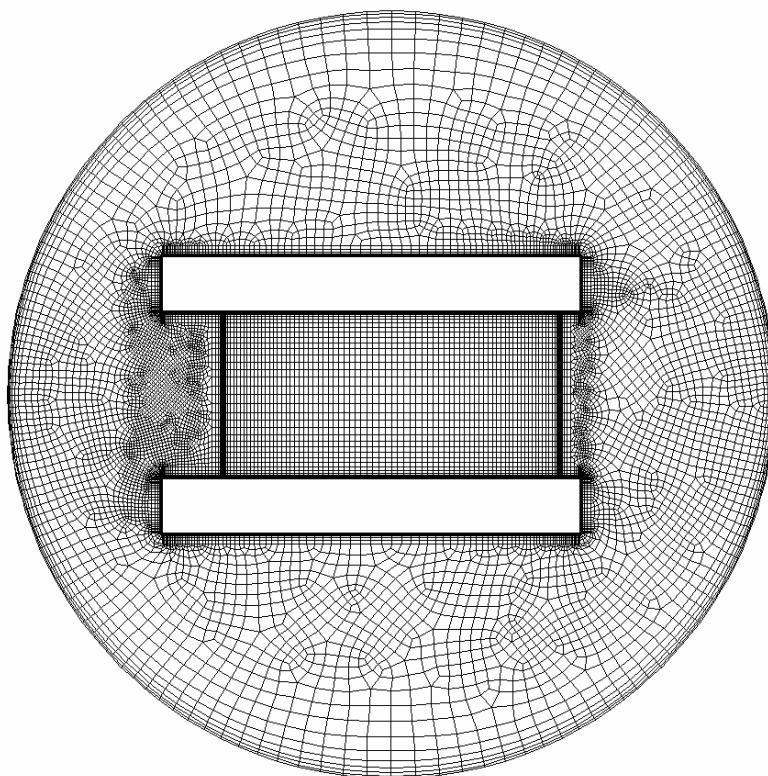


Figure 3.2 – Maillage utilisé pour la résolution des écoulements dans le canal de 25 mm de large

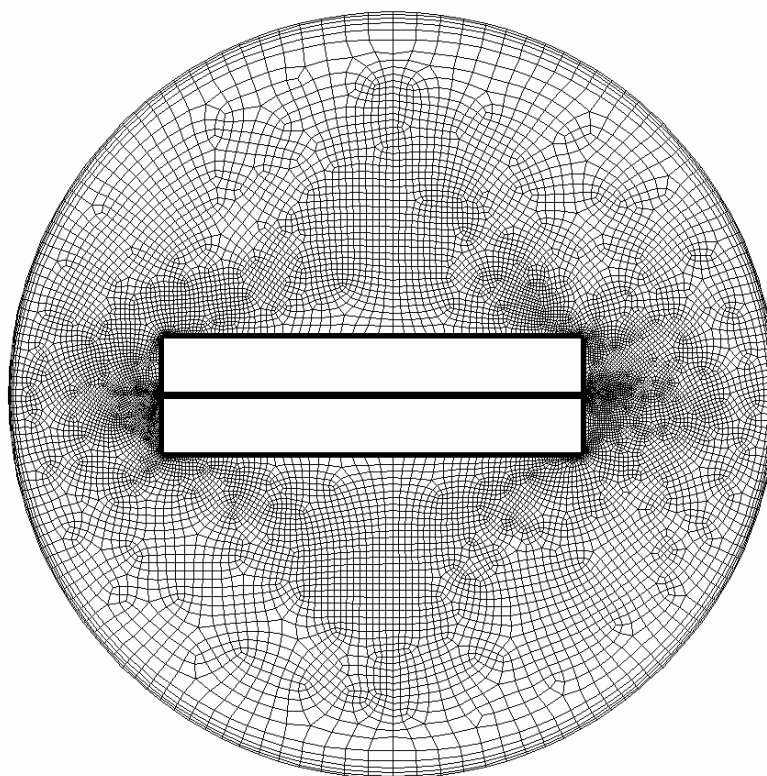


Figure 3.3 – Maillage utilisé pour la résolution des écoulements dans le canal de 1 mm de large



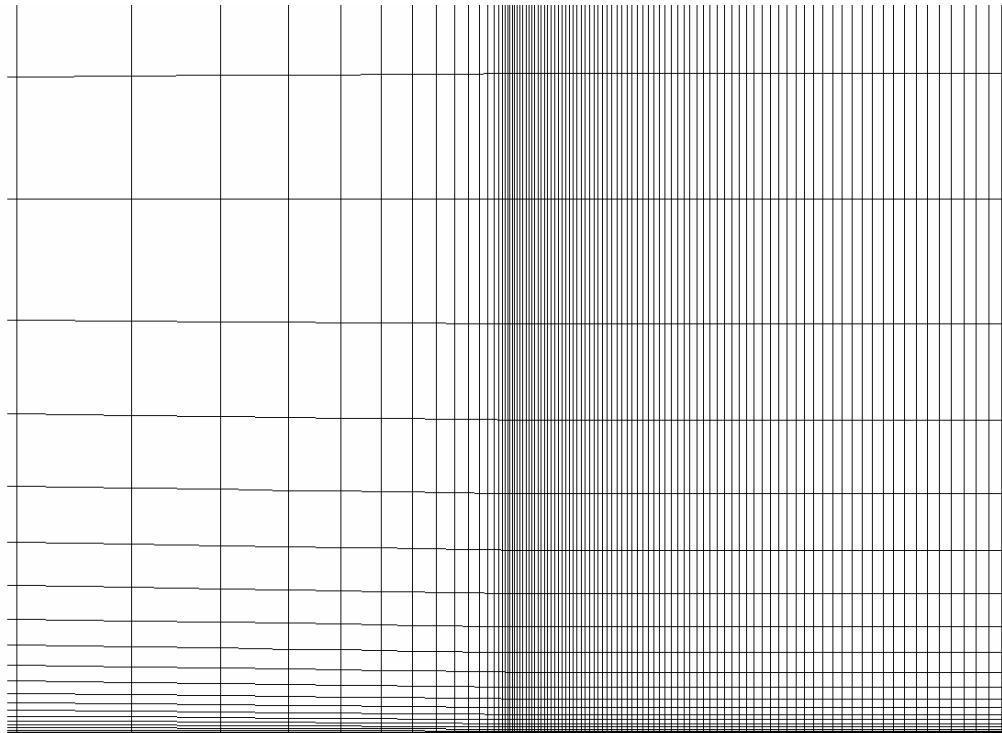


Figure 3.4 – Raffinement du maillage au niveau de la surface et des bords des électrodes, pour le canal de 1 mm de large

### 3.4.3 Résolution des écoulements de ferri/ferrocyanure

En plus de l'équation de continuité et de l'équation de Navier-Stokes intégrant la force de Lorentz, trois scalaires ont été résolus : le potentiel efficace  $f$  et les concentrations en ferricyanure et ferrocyanure. Les équations résolues pour ces scalaires sont sur le modèle de l'équation (3.81). Pour le potentiel, le terme convectif n'a pas été résolu pour se ramener à l'équation de Laplace ; le coefficient de diffusion de ce scalaire est la conductivité électrique ; le terme source correspond à  $\text{div}(\sigma \mathbf{V} \times \mathbf{B})$ . Concernant les concentrations, le terme convectif a été conservé, il n'y a pas de terme source supplémentaire et le coefficient de diffusion du scalaire correspond au coefficient de diffusion de l'espèce multiplié par la masse volumique de la solution, afin que l'équation de convection-diffusion de l'espèce entre dans le « moule » de l'équation (3.81).

Les conditions aux limites telles que présentées au paragraphe 3.1.3 ont été implantées dans FLUENT par des fonctions définies par l'utilisateur pour le calcul des flux des différents scalaires aux électrodes.

Les résultats de ces simulations font l'objet du chapitre suivant. Ils seront présentés avec les résultats des simulations pour les écoulements en eau de mer dont la résolution est exposée dans la suite de ce chapitre.

### 3.4.4 Résolution des écoulements en eau de mer

Concernant le présent cas, en plus de l'équation de continuité et de l'équation de Navier-Stokes intégrant la force de Lorentz, un seul scalaire a été résolu : le potentiel électrique  $\Phi$ . L'équation résolue pour ce scalaire est sur le modèle de l'équation (3.81), avec le terme convectif non résolu pour se ramener à l'équation de Laplace sur le potentiel. Le coefficient de diffusion est la conductivité électrique ; le terme source correspond à  $\text{div}(\sigma \mathbf{V} \times \mathbf{B})$ . Le modèle  $k$ - $\varepsilon$  renormalisé a été utilisé pour prendre en compte l'éventuelle turbulence de l'écoulement.

Les conditions aux limites sur le potentiel aux électrodes, correspondant aux lois de Tafel telles que présentées au paragraphe 3.1.3, équations (3.45), ont été implantées dans FLUENT par des fonctions définies par l'utilisateur.

Les résultats de ces simulations ainsi que de celles présentées au paragraphe précédent vont être exposés au chapitre suivant et comparés aux résultats théoriques et expérimentaux obtenus au chapitre précédent.



## Chapitre 4

# Résultats des simulations numériques

Les résultats obtenus avec le code de calcul d'hydrodynamique FLUENT sont regroupés dans ce chapitre. Le principe de fonctionnement de ce code a été exposé au chapitre précédent. La résolution des équations régissant l'écoulement d'un électrolyte sous champ magnétique a demandé l'ajout de termes spécifiques à la magnétoélectrolyse.

Les géométries de cellules électrochimiques utilisées correspondent aux cellules expérimentales qui ont été étudiées dans le second chapitre. Sur les trois largeurs de cellules disponibles, deux seulement ont été modélisées. En effet, il a été observé, lors des expériences, que les écoulements dans le canal de  $25\text{ mm}$  de large et dans celui de  $12\text{ mm}$  présentaient les mêmes caractéristiques. Trois configurations étudiées expérimentalement ont été retenues pour être modélisées et résolues numériquement. Chacune de ces configurations fait l'objet d'une partie dans ce chapitre.

Les deux premières configurations correspondent aux écoulements sous champ magnétique dans un canal, respectivement de  $25\text{ mm}$  et de  $1\text{ mm}$  de large, d'une solution de ferri/ferrocyanure concentrée à  $50/53,16\text{ mM}$ . en régime limite diffusionnel. Le rapport des concentrations, permettant d'être à la fois en courant limite anodique et cathodique pour simplifier les conditions aux limites, a été déterminé à partir des valeurs expérimentales trouvées pour les coefficients de diffusion (voir le paragraphe 2.2.1). La présence d'un électrolyte support a permis de considérer la conductivité électrique comme constante.

La troisième configuration étudiée est l'écoulement d'une solution de chlorure de sodium, concentrée à  $35\text{ g/L}$ , dans le canal de  $25\text{ mm}$  de large, pour une application de propulseur MHD à conduction interne pour des navires de surface. Contrairement aux cas précédents, le passage du courant dans cette cellule est limité par le transfert de charge, puisque l'espèce électroactive étant le solvant, elle ne peut atteindre un régime limite diffusionnel.

## 4.1 Simulations pour la solution de $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ , canal large

Ces simulations ont été réalisées avec un modèle laminaire. Les résultats ont convergé jusqu'à une valeur de champ magnétique de 3 T, cette valeur correspondant à la transition vers la turbulence observée expérimentalement (voir les paragraphes 2.2.2 et 2.2.3). Les modèles classiques de turbulence implantés dans FLUENT ont été testés, mais les résultats obtenus ne correspondent pas aux résultats expérimentaux, en particulier en raison de lois de parois non adaptées aux grands nombres de Schmidt en régime turbulent. Il serait nécessaire d'introduire dans le code un modèle de turbulence adapté pour espérer obtenir de meilleurs résultats.

Dans les paragraphes suivants, les différentes grandeurs issues des simulations vont être comparées aux grandeurs correspondantes trouvées expérimentalement.

### 4.1.1 Courants limites de diffusion

La Figure 3.4 reprend la Figure 2.46 et y superpose les valeurs de nombres de Sherwood pour des champs magnétiques jusqu'à 3 T, valeur maximale de champ pour laquelle le calcul converge. La simulation est en bon accord avec les résultats expérimentaux pour lesquels l'évolution moyenne trouvée était en  $B^{0,339}$ . Ces résultats sont tous les deux très proches de la loi d'évolution théorique en  $B^{1/3}$ .

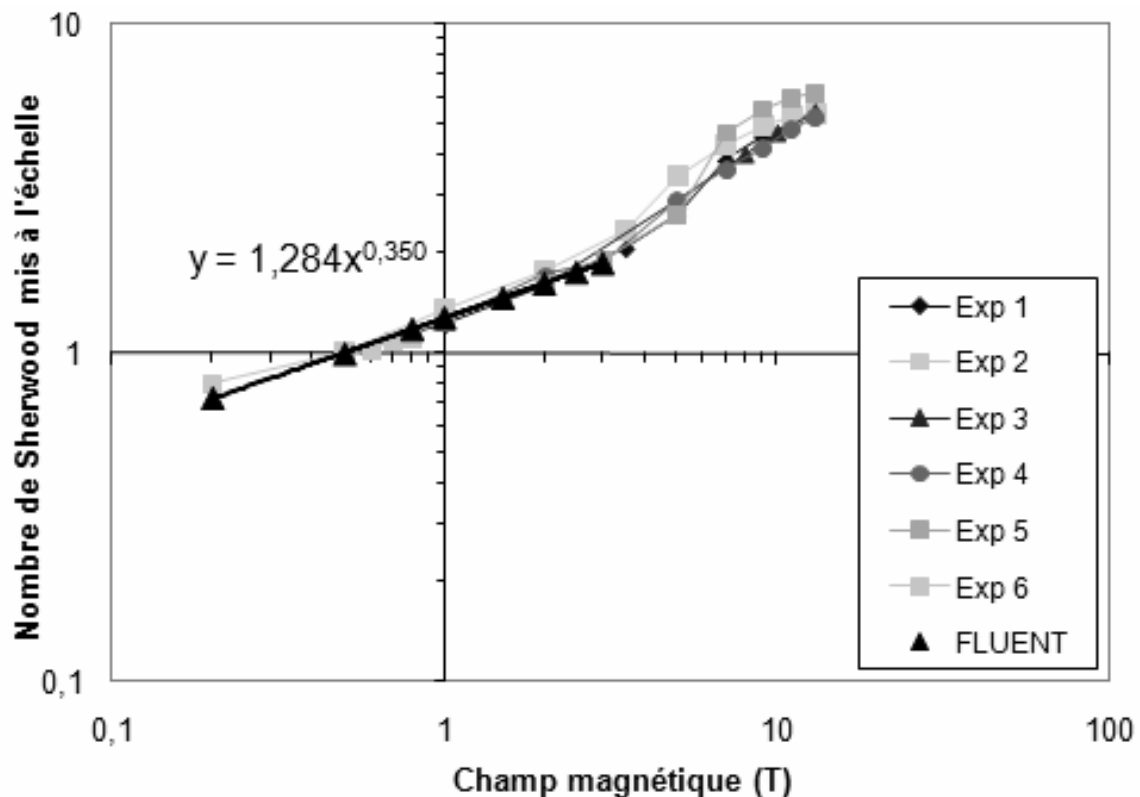


Figure 4.1 – Simulation de l'évolution du nombre de Sherwood cathodique mis à l'échelle en fonction du champ magnétique pour une concentration en  $\text{Fe}^{\text{III}}$  de 50 mM, dans le canal de 25 mm de large

### 4.1.2 Profils de densité de courant aux électrodes

La Figure 4.2 reprend la Figure 2.52 et y superpose la répartition de la densité de courant dans la cathode simulée par FLUENT pour des champs magnétiques entre 0 et 3 T. Sur cette figure, l'écoulement va de la droite vers la gauche.

La répartition du courant dans l'électrode montre, aussi bien dans le cas expérimental que dans le cas numérique, une augmentation au niveau du bord d'attaque. En effet, c'est ici que l'épaisseur de la couche de diffusion est la plus faible. Ceci engendre donc localement un courant plus fort.

Les valeurs moyennes trouvées pour les profils numériques et expérimentaux sont en bon accord. Cependant, pour les répartitions obtenues par simulations numériques, les profils ont l'air plus plats au centre de l'électrode et plus abrupts au niveau des bords. Les profils se rapprochent de ceux d'une distribution secondaire de courant, alors que les points expérimentaux s'apparentent plus à une distribution tertiaire, ce qui doit être le cas ici puisque l'on est en régime de limite diffusionnelle. La simulation a donc tendance à atténuer l'effet des surtensions de concentration aux électrodes, surtensions responsables de la distribution tertiaire<sup>6</sup>.

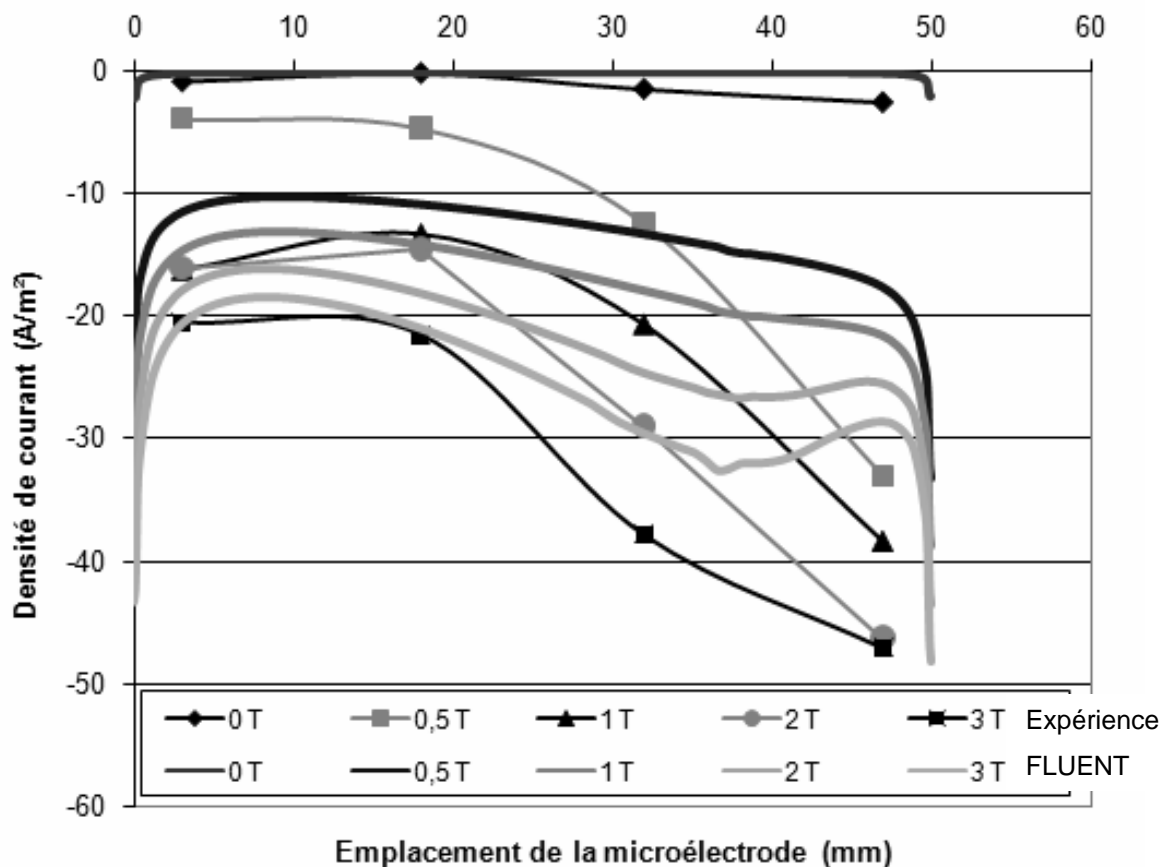


Figure 4.2 – Simulation de l'évolution de la densité de courant cathodique sur l'électrode pour différentes valeurs de champ magnétique pour une concentration en  $\text{Fe}^{\text{III}}$  de 50 mM, dans le canal de 25 mm de large, pour un champ magnétique jusqu'à 3 T

<sup>6</sup> Pour plus de précisions sur les types de distributions, on pourra se reporter au livre de F. Cœuret et A. Storck sur le génie électrochimique [7].

### 4.1.3 Profils de vitesse sur l'axe du canal

La Figure 4.4 montre les résultats numériques au niveau des profils de vitesse axiale au centre du canal. Cette figure correspond aux résultats expérimentaux de la Figure 2.61. Sur ces figures, l'écoulement va de la droite vers la gauche. L'allure générale des profils est très similaire entre les deux figures. Les simulations n'ayant convergé que jusqu'à 3 T, les comparaisons ne sont possibles que sur la plage 0-3 T. Le maximum de vitesse à l'entrée du canal, déjà remarqué pour les expériences, est aussi présent au niveau des simulations et, de même, il est de plus en plus marqué à mesure que le champ magnétique augmente.

La Figure 4.3 reprend les vitesses axiales moyennes issues des profils de la Figure 2.61 et les trace en fonction du champ magnétique, avec le rappel des valeurs expérimentales. La loi de comportement suivie par la vitesse dans les simulations est proportionnelle à  $B^{2/3}$ , comme pour les expériences. Ces deux résultats sont en accord avec les corrélations établies au chapitre précédent.

Cependant, si la loi de comportement est la même, les valeurs de vitesse sont plus élevées d'environ 30 % lors des simulations, par rapport à celles qui ont été trouvées expérimentalement. Cette différence peut avoir comme origine une limitation due au modèle 2D qui oblige une recirculation totale du flux sortant du canal, provoquant alors un effet d'entraînement qui a tendance à augmenter la vitesse. Dans la réalité, le flux sortant du canal et arrivant sur le cylindre peut aussi passer par dessus ou par dessous et donc ne pas être entraîné à réentrer dans le canal.

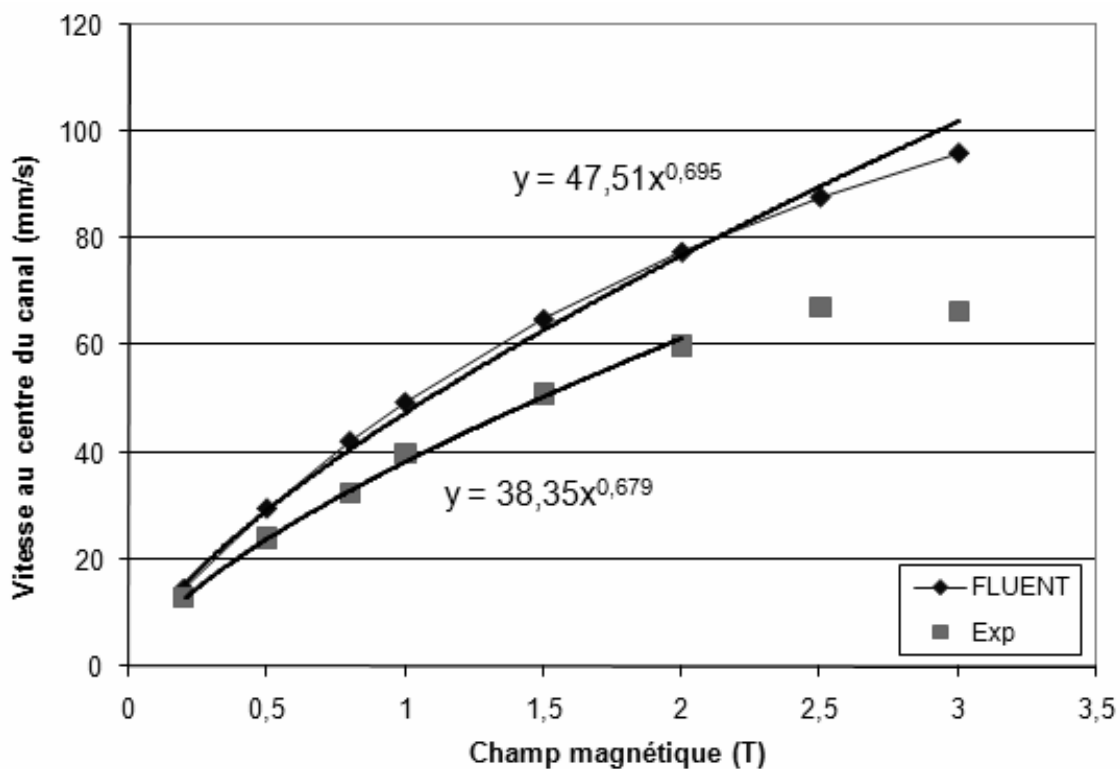


Figure 4.3 – Simulation de l'évolution de la vitesse axiale au centre du canal en régime cathodique, concentration en  $\text{Fe}^{\text{III}}$  de 50 mM, canal de 25 mm de large, pour un champ magnétique jusqu'à 3 T

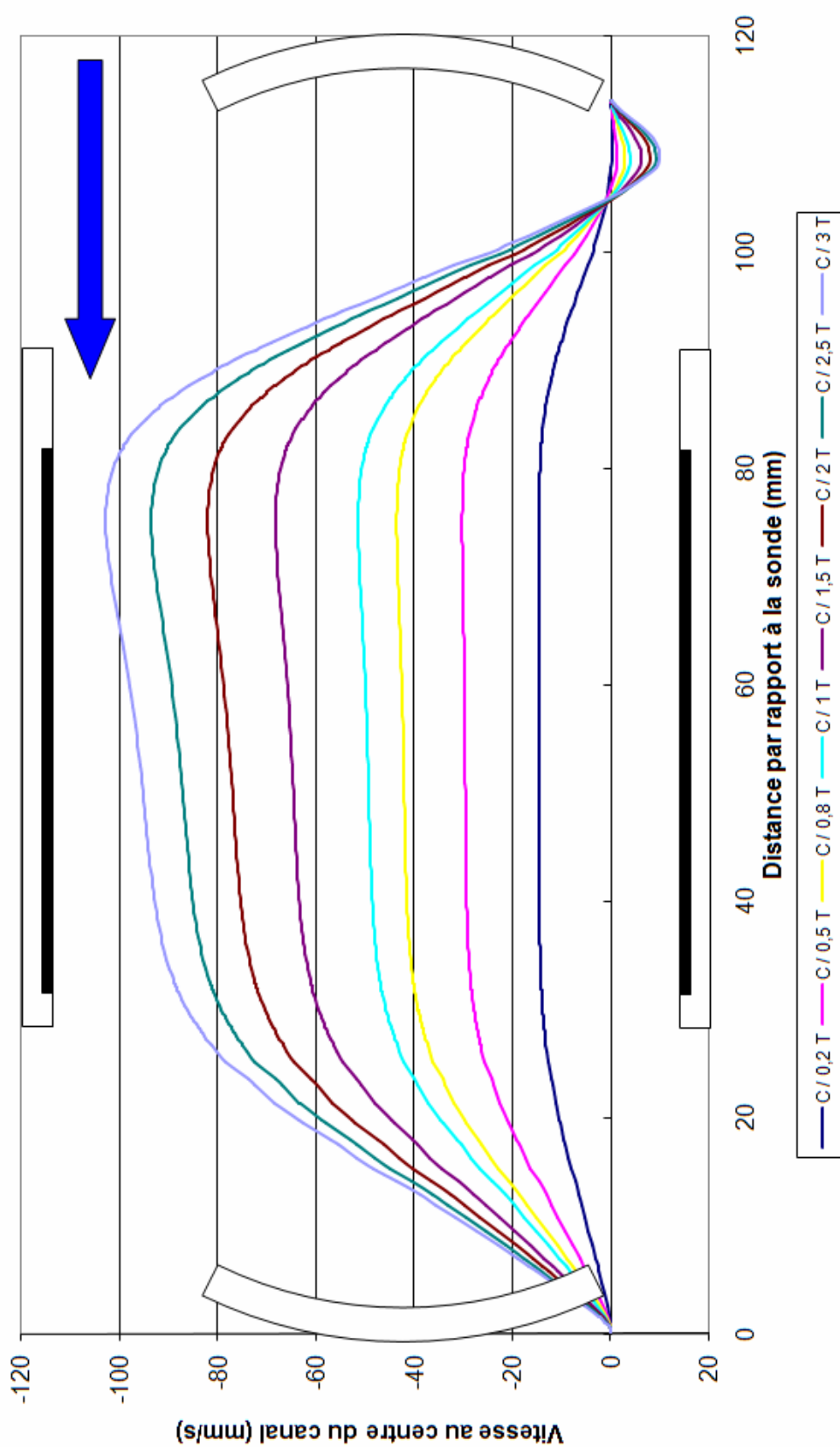


Figure 4.4 – Simulation des profils de vitesse sur l'axe du canal en régime cathodique, concentrations en  $\text{Fe}^{\text{III}}$  de 50 mM, dans le canal de 25 mm de large, pour un champ magnétique jusqu'à 3 T



## 4.2 Simulations pour la solution de $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ , canal étroit

Ces simulations avec le canal de 1 mm de large ont été réalisées avec un modèle laminaire. Les résultats ont convergé jusqu'à une valeur de champ magnétique de 13 T, valeur maximale du champ magnétique disponible expérimentalement.

Dans les paragraphes suivants, les différentes grandeurs issues des simulations vont être comparées aux grandeurs correspondantes trouvées expérimentalement.

### 4.2.1 Courants limites de diffusion

La Figure 4.5 reprend la Figure 2.50 et y superpose les valeurs de nombres de Sherwood trouvées numériquement. La simulation est en bon accord avec les résultats expérimentaux pour lesquels l'évolution moyenne trouvée était en  $B^{0,518}$ . Ces résultats sont tous les deux très proches de la loi d'évolution théorique en  $B^{1/2}$  établie au chapitre précédent.

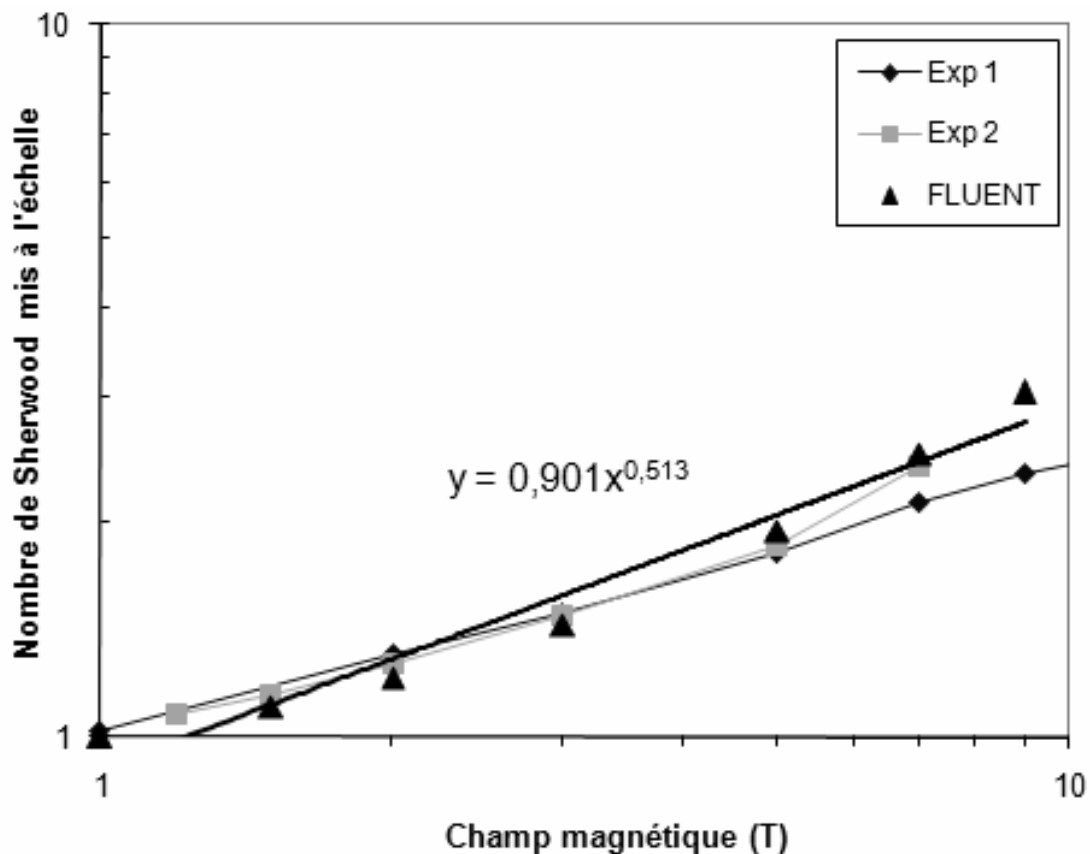


Figure 4.5 – Simulation de l'évolution du nombre de Sherwood cathodique mis à l'échelle en fonction du champ magnétique pour une concentration en  $\text{Fe}^{\text{III}}$  de 50 mM, dans le canal de 1 mm de large

### 4.2.2 Profils de courant aux électrodes

La Figure 4.6 montre les résultats numériques au niveau des profils de densité de courant le long de la cathode. Cette figure correspond aux résultats expérimentaux de la Figure 2.56. Sur ces figures, l'écoulement va de la droite vers la gauche. L'allure générale des profils est similaire entre les deux figures. La répartition du courant dans l'électrode montre une augmentation au niveau du bord d'attaque, comme dans le cas précédent, de par le développement de la couche de diffusion, dont l'épaisseur est liée à la densité de courant locale.

Les présentes courbes reflètent une répartition tertiaire de courant, comme c'est le cas expérimentalement, ce que montre la Figure 2.56. Les deux figures n'ont pas été superposées pour des raisons de lisibilité. Mais en les superposant, il aurait été possible de voir que les valeurs de densités de courants pour les trois microélectrodes situées en aval sont en bon accord avec les simulations, avec une erreur de l'ordre de 10 à 20 %. En revanche, au niveau de la microélectrode la plus en amont, les valeurs de densité de courant sont sous-évaluées de 35 à 50 % par rapport aux mesures. Ces différences peuvent être dues au fait que dans les simulations, la forte variation de densité de courant au niveau du bord d'attaque a lieu sur une distance assez faible pour une distribution tertiaire. De plus, pour les mesures effectuées au niveau de la première microélectrode, les valeurs relevées ne correspondent pas aux valeurs de l'électrode. En effet, la densité de courant varie fortement sur une petite distance, donc les mesures à cet endroit sont moins précises.

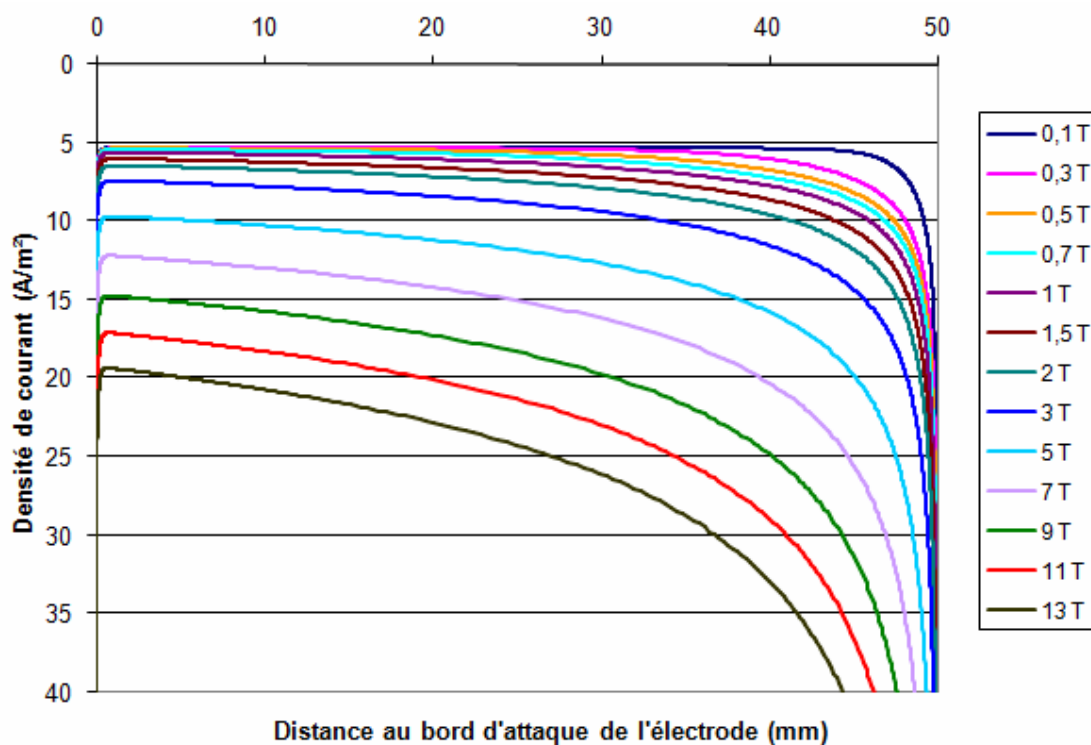


Figure 4.6 – Simulation de l'évolution de la densité de courant cathodique sur l'électrode pour différentes valeurs de champ magnétique pour une concentration en Fe<sup>III</sup> de 50 mM, dans le canal de 1 mm de large, pour un champ magnétique jusqu'à 13 T

### 4.2.3 Vitesses dans le canal

Conformément à l'hypothèse formulée pour établir les corrélations de vitesse avec le champ magnétique au chapitre précédent, le régime hydrodynamique est établi très tôt à l'entrée du canal. Par conservation du débit, la vitesse est ensuite constante sur toute la longueur du canal. C'est cette vitesse qui a été tracée à la figure suivante.

La vitesse axiale dans ce canal n'a pas pu être mesurée par le dispositif à ultrasons car le diamètre du faisceau d'ultrasons était supérieur à la largeur du canal et aucune sonde présentant un faisceau aussi mince n'était disponible chez le constructeur (le faisceau le moins étendu étant de  $3\text{ mm}$ ). Cependant, une corrélation entre la vitesse dans le canal et le champ magnétique a été établie au chapitre précédent et il peut être intéressant de la comparer aux résultats trouvés numériquement.

La Figure 4.7 montre l'évolution de la vitesse axiale dans le canal de  $1\text{ mm}$  de large en fonction du champ magnétique, pour des valeurs atteignant  $13\text{ T}$ . La loi de comportement de cette vitesse issue de la simulation est très proche de la loi théorique en  $B^{3/2}$  établie au chapitre précédent.

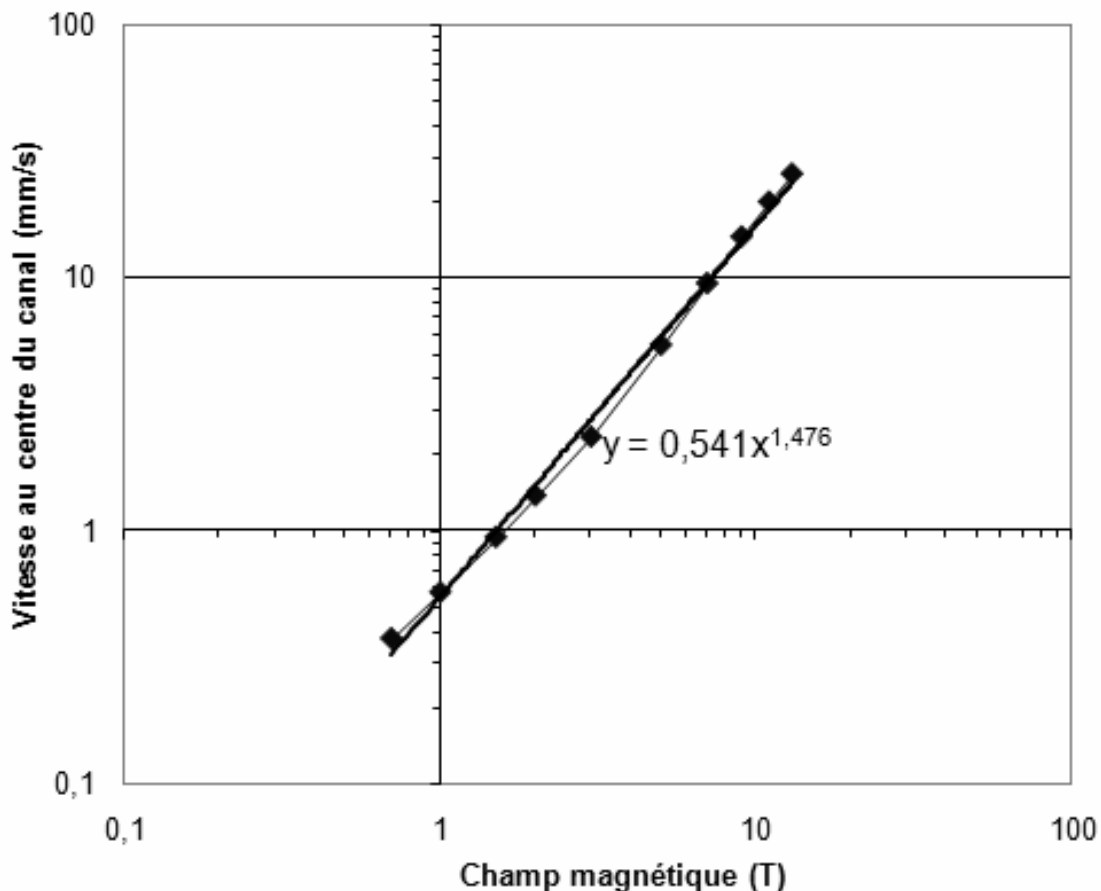


Figure 4.7 – Simulation de l'évolution de la vitesse axiale au centre du canal en régime cathodique, concentration en  $\text{Fe}^{\text{III}}$  de  $50\text{ mM}$ , canal de  $1\text{ mm}$  de large, pour un champ magnétique jusqu'à  $13\text{ T}$

### 4.3 Simulations pour la solution d'eau de mer

Ces simulations ont été réalisées avec un modèle turbulent  $k-\varepsilon$  renormalisé.

Dans les paragraphes suivants, les différentes grandeurs issues des simulations vont être comparées aux grandeurs correspondantes trouvées expérimentalement.

#### 4.3.1 Profils de courant aux électrodes

La Figure 4.8 reprend la Figure 2.67 et y superpose la répartition de la densité de courant dans l'anode simulée par FLUENT pour des densités de courants de 40 à 800 A/m<sup>2</sup>. La répartition de la densité de courant dans les électrodes étant indépendante du champ magnétique (ce résultat a aussi été retrouvé avec les simulations), il n'a été tracé pour chaque valeur de densité de courant qu'une seule courbe issue des simulations.

La répartition du courant dans l'électrode donnée par la simulation confirme l'existence d'une distribution secondaire dans ce cas. La distribution simulée est plus aplatie vers le milieu des électrodes que la distribution expérimentale. Elle est donc plus proche d'une distribution primaire. Cependant, il est quand-même possible de voir la diminution du nombre de Wagner à mesure que le courant augmente au niveau des bords, où la densité de courant varie de façon de moins en moins abrupte plus le courant moyen augmente.

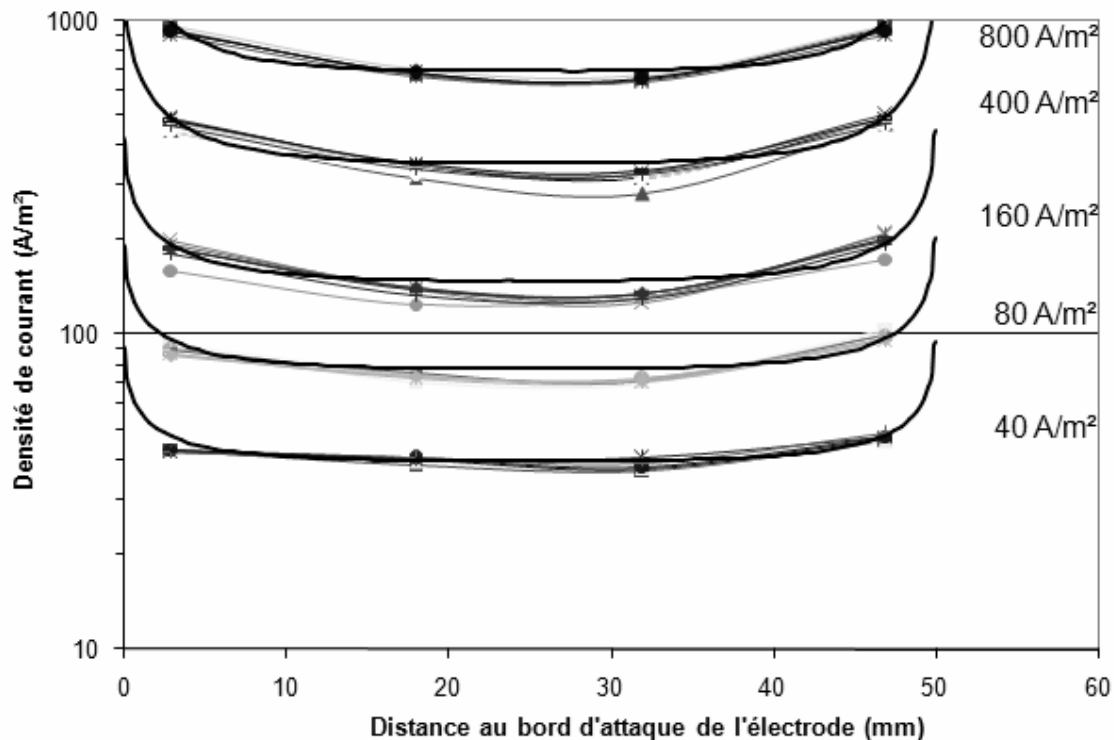


Figure 4.8 – Simulation (lignes noires épaisses) et résultats expérimentaux (points) de la répartition de la densité de courant dans l'anode pour une solution de NaCl concentrée à 35 g/L, sous une densité de courant de 40 à 800 A/m<sup>2</sup>

### 4.3.2 Vitesses dans le canal

La Figure 4.9 reprend la Figure 2.71 en échelle logarithmique et y superpose la vitesse axiale dans le canal en fonction du champ magnétique, simulée par FLUENT pour des densités de courants de 80 et 800 A/m<sup>2</sup>. La Figure 4.10 reprend la Figure 2.72 en échelle logarithmique et y superpose la vitesse axiale dans le canal en fonction de la densité de courant, simulée par FLUENT pour des champs magnétiques de 0,5, 1,5 et 13 T.

L'évolution de la vitesse en fonction du champ magnétique est de l'ordre de  $B^{1/2}$ , ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux et théoriques. En fonction de la densité de courant, la vitesse varie aussi en  $B^{1/2}$ , comme il a été trouvé pour les corrélations et les expériences. Pour les champs magnétiques forts, il semblerait d'après la simulation que l'exposant de variation de la vitesse avec  $B$  augmente, mais les mesures de vitesses n'ayant pu être menées à des champs si intenses, il n'est pas possible de vérifier cette observation.

Par ailleurs, les valeurs des vitesses issues des simulations sont supérieures d'environ 40 % à celles trouvées expérimentalement. Ceci peut s'expliquer comme pour les cas précédents par la recirculation forcée du fluide imposée par une résolution en 2 dimensions.

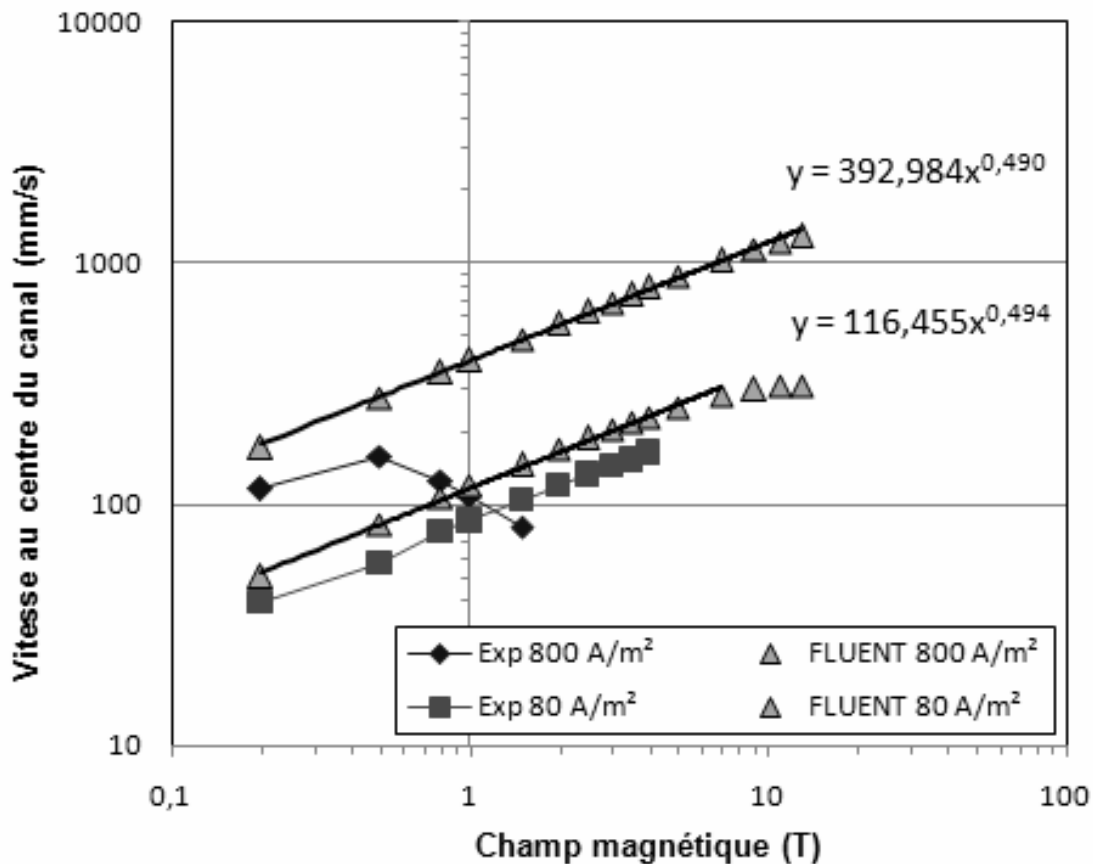


Figure 4.9 – Simulation de la vitesse axiale au centre du canal en fonction du champ magnétique pour une solution de NaCl concentrée à 35 g/L, sous une densité de courant de 80 et 800 A/m<sup>2</sup>

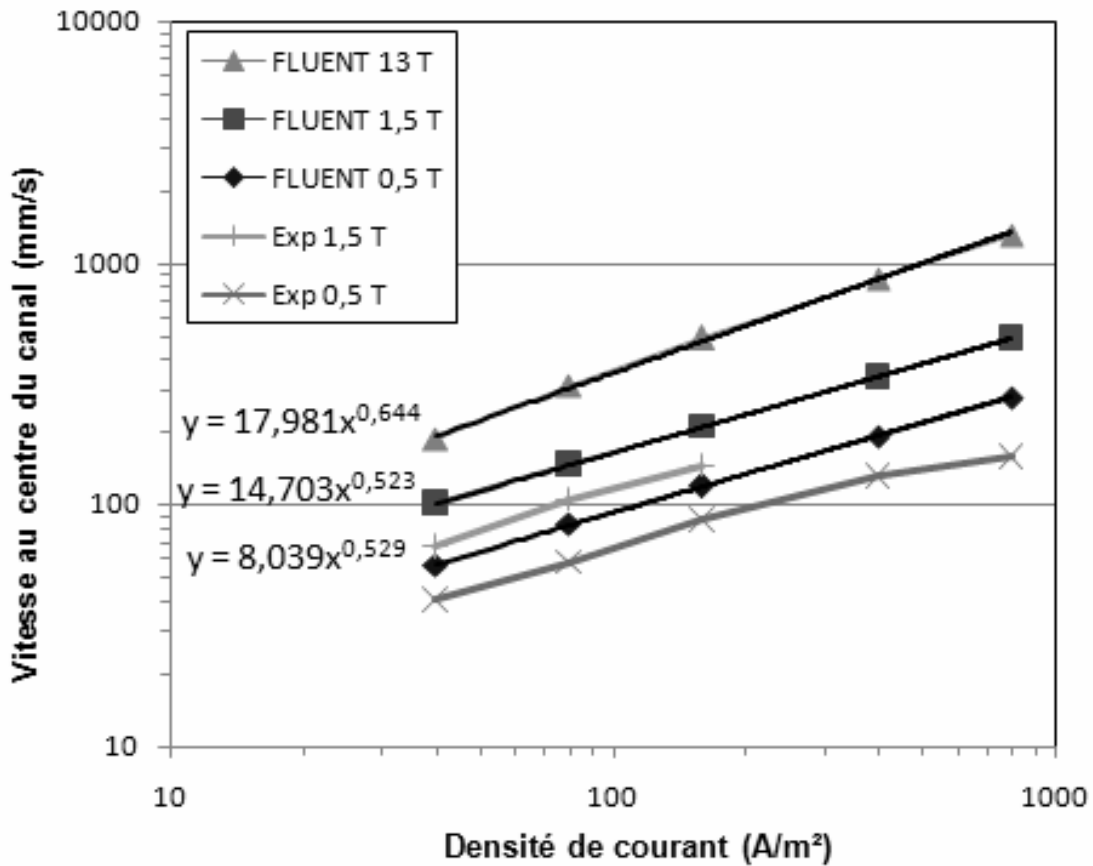


Figure 4.10 – Simulation de la vitesse axiale au centre du canal en fonction de la densité de courant pour une solution de NaCl concentrée à 35 g/L, sous un champ magnétique de 0,5, 1,5 et 13 T

## Conclusion

Les simulations numériques avec le code FLUENT développées dans le cadre de cette thèse ont porté sur trois cas également étudiés expérimentalement et analytiquement : les écoulements d'une solution de ferri/ferrocyanure dans des canaux de 1 et 25 mm de large, similaires aux dispositifs expérimentaux utilisés, et l'écoulement d'une solution de chlorure de sodium dans le canal de 25 mm.

Les résultats obtenus par ces simulations sont en bon accord avec les expériences et les analyses théoriques, aussi bien au niveau des densités de courant traversant les électrodes et de leur répartition à la surface de celles-ci qu'au niveau des vitesses engendrées par la force de Lorentz dans le canal.

Seules les valeurs de vitesses présentent des surestimations de l'ordre de 30 à 40 % par rapport aux expériences. Celles-ci pourraient s'expliquer par la modélisation du canal en deux dimensions qui confine l'écoulement dans un plan et force des recirculations à l'intérieur de celui-ci.



# Conclusion générale

Le but de ce travail était de parvenir à déterminer quantitativement l'influence d'un champ magnétique intense, par l'intermédiaire de la force électromagnétique de Lorentz, sur les processus électrochimiques. Cette force se manifeste quand une densité de courant électrique dans un fluide – souvent un électrolyte – est soumise à un champ magnétique, ce qui met le fluide en mouvement. Cette force peut être mise à profit pour de nombreuses applications, en particulier pour la propulsion de navires de surface ; l'électrolyte est alors l'eau de mer. Des recherches ont été menées suivant trois axes pour atteindre ce but : un axe expérimental, un axe théorique et un axe numérique.

Un dispositif expérimental représentant un propulseur MHD miniature a été conçu, réalisé et exploité lors de cette thèse. Il se présente sous la forme d'un canal dont les deux parois latérales sont des électrodes de platine et dont la largeur peut être choisie entre 1, 12 et 25 mm. Il a été réalisé des expériences sur des solutions de ferri/ferrocyanure et sur des solutions de chlorure de sodium sous des champs magnétiques atteignant 13 teslas, champs très intenses mis à disposition par le laboratoire LCMI de Grenoble. Lors de ces expériences, différentes mesures ont été effectuées : le courant total passant entre les électrodes, le courant local en quatre points de l'une des électrodes grâce à l'implantation de microélectrodes à sa surface, le frottement pariétal en ces quatre mêmes points, ainsi que la vitesse suivant l'axe du canal, par l'intermédiaire d'un vélocimètre à ultrasons.

Pour les solutions de ferri/ferrocyanure, toutes ces mesures ont été effectuées en régime de limite diffusionnelle, régime pour lequel le courant d'électrolyse est contrôlé par la vitesse de renouvellement des espèces réagissant aux électrodes. Cette vitesse étant contrôlée par l'hydrodynamique de la solution, et donc par l'effet convectif de la force de Lorentz, il a été possible de quantifier l'effet d'un champ magnétique intense sur ce processus. L'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium ne présente pas de régime de limite



diffusionnelle car l'espèce réagissant aux électrodes est le solvant ; par conséquent, il se trouve toujours en quantité suffisante au voisinage des électrodes. Dans ce cas, la valeur de la densité de courant est donc un paramètre de contrôle de l'écoulement, au même titre que le champ magnétique.

L'analyse théorique a été menée à partir des équations locales régissant l'écoulement et de l'établissement de l'expression de la densité de courant sous champ magnétique, puis de la force de Lorentz. Une adimensionnalisation du système obtenu a permis de dégager les paramètres contrôlant l'écoulement sous la forme de nombres sans dimension. Les rapports entre ces nombres sans dimension – imposés par les équations générales – et les corrélations spécifiques au type d'écoulement – reflétant le couplage entre le courant d'électrolyse, l'écoulement et le champ magnétique – ont permis d'établir des relations entre les nombres sans dimension incluant la densité de courant, la vitesse dans le canal et le champ magnétique.

Les simulations numériques de ces écoulements, prenant en compte les équations établies précédemment, ont permis d'appliquer le modèle développé à des cas réels afin de valider ce modèle.

Les résultats obtenus par ces trois voies sont en bon accord et permettent de dégager plusieurs cas intéressants lors de l'électrolyse du ferri/ferrocyanure sous champ. Dans le canal étroit (1 mm), le régime hydrodynamique est établi très rapidement après l'entrée du canal et seules les couches limites de diffusion se développent à l'intérieur de celui-ci. Dans ce cas, le courant limite de diffusion varie comme  $B^{1/2}$  et la vitesse dans le canal comme  $B^{3/2}$ . Pour les canaux plus larges, les couches limites hydrodynamiques se développent sur toute la longueur du canal ; le couplage résultant est donc différent. Deux régimes se dégagent : sous des champs faibles, l'écoulement est laminaire et le courant limite de diffusion varie comme  $B^{1/3}$ , la vitesse étant proportionnelle à  $B^{2/3}$ . Soumis à un champ magnétique plus intense, l'écoulement devient turbulent et l'évolution des paramètres en fonction du champ magnétique est modifiée, en  $B^{2/3}$  pour le courant limite et en  $B^{5/6}$  pour la vitesse dans le canal. Concernant l'écoulement d'une solution de chlorure de sodium, la vitesse dans le canal est proportionnelle à la racine carrée de la densité de courant et du champ magnétique, que le régime soit laminaire ou turbulent.

Ce dernier résultat, obtenu aussi bien expérimentalement que par le calcul et la simulation numérique constitue une avancée majeure dans le domaine de la propulsion MHD, puisqu'il apporte un modèle numérique validé expérimentalement, valable pour tous les régimes d'écoulements. Celui-ci pourra servir de base aux prochaines simulations de propulseurs MHD à échelle réelle, en vue d'accéder rapidement à leur implantation sur des navires en tant que propulsion auxiliaire afin d'effectuer en cas de nécessité des manœuvres beaucoup plus rapides que ce qui est actuellement possible avec une propulsion conventionnelle ou non.

Ces résultats, trouvés par trois moyens différents, ont permis de quantifier l'effet d'un champ magnétique intense sur l'électrolyse. Ils peuvent être le point de départ pour de nouvelles voies d'investigation dans ce domaine.

## Perspectives

Pour les électrolyses en courant limite de diffusion, seule a été étudiée l'influence du champ magnétique, mais l'influence d'autres paramètres tels que la concentration des espèces électroactives peut être quantifiée afin d'obtenir une vision plus élargie des contraintes auxquelles est soumise l'électrolyse.

Au niveau de la modélisation et des simulations numériques, l'établissement d'un modèle de turbulence et de lois de paroi adaptés pourrait permettre de simuler des écoulements caractérisés par un fort nombre de Schmidt sous des champs magnétiques beaucoup plus intenses. Par ailleurs, la prise en compte des forces localisées dans la double couche électrochimique, dues à un gradient de potentiel sur l'électrode pour certaines et à la présence d'un champ magnétique pour d'autres, pourrait peut-être améliorer la précision des résultats.

Au niveau expérimental, le dispositif mis en place permet théoriquement de mesurer la force de poussée engendrée par le fluide sur le canal par l'intermédiaire de barres de maintien déformables et de jauges de contraintes mesurant ces déformations. Les essais menés dans cette voie n'ont pas été concluants car le rapport signal/bruit était trop faible pour pouvoir exploiter les mesures de déformation des jauges. Ce système est donc à améliorer.

Pour l'application de propulsion MHD, de plus amples développements dans le domaine sont encore nécessaires pour arriver à l'implantation réelle d'un propulseur de ce type sur un navire, ce qui pourrait constituer le sujet de nouvelles thèses en collaboration entre la DGA et l'université de Grenoble.



# Bibliographie

- [1] A. NOURI. *Etude de l'influence des forces magnétiques sur l'hydrodynamique et le transfert de matière en électrochimie*. Thèse INP Grenoble, 2008.
- [2] E. TRONEL-PEYROZ. *Etude des effets de température galvanomagnétiques transverses dans les solutions aqueuses électrolytiques*. Thèse d'Etat URCA Reims, 1978.
- [3] A. OLIVIER. *Contribution à l'étude des effets magnéto-électriques en solution aqueuse*. Thèse d'Etat URCA Reims, 1979.
- [4] E. TRONEL-PEYROZ and A. OLIVIER. Application of the Boltzmann equation to the study of electrolytic solution in the presence of electric and magnetic fields. *PhysicoChemical Hydrodynamics*, 3(3/4):251-265, 1982.
- [5] T.Z. FAHIDY. Magneto-electrolysis. *J. Applied Electrochem.*, 13:553-563, 1983.
- [6] T. ULRICH and E. STEINER. Magnetic field effects in chemical kinetics and related phenomena. *Chemical Review*, 89:51-147, 1989.
- [7] F. CŒURET and A. STORCK. *Elements de Génie électrochimique*. Lavoisier, 1974.
- [8] O. AABOUBI, O. CHOPART, J. DOUGLADE and A. OLIVIER. Magnetic field effect on mass transport. *J. Electrochem. Soc.*, 137(6):1796-1804, 1990.
- [9] E. TRONEL-PEYROZ, A. OLIVIER, T.Z. FAHIDY and D. LAFORGUE-KANTZER. Effet thermo-magnétoélectrique en solutions aqueuses électrolytiques - ii. *Electrochimica Acta*, 25(4):441-446, 1980.
- [10] S. MOHANTA and T.Z. FAHIDY. Mass transfer in a magneto-electrolytic flow cell. *Electrochimica Acta*, 19(12):835-840, 1974.
- [11] S. MOHANTA and T.Z. FAHIDY. Mass transfer in cylindrical magneto-electrolytic cells. *Electrochimica Acta*, 21(2):149-152, 1976.
- [12] A. OLIVIER, J.P. CHOPART, J. DOUGLADE and C. GABRIELLI. Investigation of magnetic effects on mass transport at the electrode/electrolyte interface by impedance techniques. *J. Electroanal. Chem.*, 217(2):443-452, 1987.
- [13] J. LEE, S.R. RAGSDALE, X. GAO and H.S. WHITE. Magnetic field control of the potential distribution and current at microdisk electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 422:169-177, 1997.
- [14] F. TAKAHASHI, Y. SAKAI and T. TAMURA. The MHD effect and its relaxation process on electric current in the electrolysis of ferricyanide reduction and ferrocyanide oxidation.

- Electrochimica Acta*, 28(8):1147-1151, 1983.
- [15] R. AOGAKI, K. FUEKI and T. MAKAIIDO. Application of magnetohydrodynamic effect to the analysis of electrochemical reactions -1. MHD flow of an electrolyte solution in an electrode-cell with a short regular channel. *Denki Kagaku*, 43(9):504-508, 1975.
- [16] R. AOGAKI, K. FUEKI and T. MAKAIIDO. Application of magnetohydrodynamic effect to the analysis of electrochemical reactions -2. diffusion process in MHD forced flow of electrolyte solutions. *Denki Kagaku*, 43(9):509-514, 1975.
- [17] R. AOGAKI, K. FUEKI and T. MAKAIIDO. Diffusion process in viscous flow of electrolyte solution in magnetohydrodynamic pump electrodes. *Denki Kagaku*, 44(2):89-94, 1976.
- [18] R. AOGAKI and K. FUEKI. Application of a magnetohydrodynamic generator-detector electrode to hydrodynamic voltammetry. *J. Electrochem. Soc.*, 131(6):1295-1300, 1984.
- [19] M.S. QURAISHI and T.Z. FAHIDY. The effect of magnetic fields on natural convective mass transport at inclined circular disk electrodes. *Electrochimica Acta*, 25(5):591-599, 1980.
- [20] C. IWAKURA, T. EDAMOTO and H. TAMURA. Effect of relatively weak magnetic field on electrochemical reactions. *Denki Kagaku*, 52(9):596-601, 1984.
- [21] C. IWAKURA, M. KITAYAMA, T. EDAMOTO and H. TAMURA. The fundamental studies on the development of a new electrolysis method: Magneto-electrolysis. *Electrochimica Acta*, 30(6):747-752, 1985.
- [22] T.Z. FAHIDY. Hydrodynamic models in magneto-electrolysis. *Electrochimica Acta*, 18(8):607-614, 1973.
- [23] G.B. NGO BOUM. *Etude numérique du transport de matière au sein d'un électrolyte : effet d'un champ magnétique*. Thèse INP Grenoble, 1998.
- [24] Z.H. GU, A. OLIVIER and T.Z. FAHIDY. The effect of magnetic fields on the anodic dissolution of copper in NaCl-KSCN electrolytes. *Electrochimica Acta*, 35(6):933-943, 1990.
- [25] T.Z. FAHIDY. The statistical indeterminacy of the magnetic field effect on electrolytic mass transport. *Electrochimica Acta*, 35(6):929-932, 1990.
- [26] L. MOLLET, P. DUMARGUE, M. DAGUENET and D. BODIOT. Calcul du flux limite de diffusion sur une microélectrode de section circulaire – équivalence avec une électrode de section rectangulaire. Vérification expérimentale dans le cas du disque tournant en régime laminaire. *Electrochimica Acta*, 19(12):841-844, 1974.
- [27] O. DEVOS, O. AABOUBI, J.-P. CHOPART, E. MERIENNE, A. OLIVIER, C. GABRIELLI and

- B. TRIBOLLET. A new experimental device for magnetoelectrochemical (M.E.C.) transfer function measurements. *Polish J. Chem.*, 71(8):1160-1170, 1997.
- [28] J.-P. CHOPART, A. OLIVIER, E. MERIENNE, O. AABOUBI and J. AMBLARD. MHD-control on limiting faradaic currents. *Energy Conversion and Management*, 43(3):365-371, 2002.
- [29] R.N. O'BRIEN, K.S.V. SANTHANAM. Electrochemical hydrodynamics in a magnetic field with laser interferometry. *Electrochimica Acta*, 32(12):1679-1691, 1987.
- [30] R.N. O'BRIEN, K.S.V. SANTHANAM. Pulsed electrodeposition of zinc in magnetic fields: diffusion layer relaxation followed by laser interferometry. *J. Applied Electrochem.*, 20(5):781-785, 1990.
- [31] J.-P. CHOPART, O. DEVOS, O. AABOUBI, E. MERIENNE, A. OLIVIER. Enhancement of electrolytic mass transfer around cylinders by exposure to switchin magnetic fields. in *Fluid Mechanics and its Applications*, Vol. 51:181-198 (Eds. A. ALEMANY, P. MARTY, J.P. THIBAUT), Kluwer, 1999.
- [32] A.J. BARD and L.R. FAULKNER. *Electrochimie, Principes, méthodes et applications*. Masson, 1983.
- [33] J.-P. CHOPART, A. OLIVIER, E. MERIENNE, J. AMBLARD, O. AABOUBI. A new experimental device for convective mass-transport analysis by electrokinetic-hydrodynamic effect. *Electrochem. Solid State Leterst*, 1(3):139-141, 1998.
- [34] J.-P. CHOPART. *Approche microscopique des processus interfaciaux à une electrode sous contrôle magnétoélectrochimique*. Thèse d'Etat URCA Reims, 1998.
- [35] J.-P. DIARD, B. LE GORREC and C. MONTELLA. *Cinétique électrochimique*. Hermann, 1996.
- [36] E.J. KELLY. Magnetic field effects on electrochemical reactions occurring at metal/flowing-electrolyte interfaces. *J. Electrochem. Soc.*, 124(7):987-994, 1977.
- [37] C.C. LEE and T.C. CHOU. Effects of magnetic field on the reaction kinetics of electroless nickel deposition. *Electrochimica Acta*, 40(8):965-970, 1995.
- [38] J. LEE, S.R. RAGSDALE, X. GAO and H.S. WHITE. Magnetic field control of the potential distribution and current at microdisk electrodes. *J. Electroanal Chem*, 442:169-177, 1997.
- [39] A. CHIBA, T. OGAWA and T. YAMSHITA. Magnetic fiels effects on the electrodeposition of copper from copper sulphate in sulphuric acid. *Surf. Coat. Technol.*, 34(4):455-462, 1988.

- [40] J.-P. CHOPART, J. DOUGLADE, P. FRICOTEAUX and A. OLIVIER. Electrodeposition and electrodisolution of copper with a magnetic field: Dynamic and stationary investigations. *Electrochimica Acta*, 36(3):459-463, 1991.
- [41] P. FRICOTEAUX, A. OLIVIER and R. DELMAS. Study of the exchange current at the  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  interface by radiotracer: Magnetic field effect. *J. Electrochem. Soc.*, 139(4):1096-1099, 1992.
- [42] O. DEVOS, O. AABOUBI, J.-P. CHOPART, E. MERIENNE, A. OLIVIER, C. GABRIELLI and B. TRIBOLLET. EIS investigation of zinc electrodeposition in basic media at low mass transfer rates induced by a magnetic field. *J. Phys. Chem. B*, 103(3):496-501, 1999.
- [43] O. DEVOS, O. AABOUBI, J.-P. CHOPART, E. MERIENNE, A. OLIVIER and J. AMBLARD. Magnetic field effects on nickel electrodeposition. *J. Electrochem. Soc.*, 145(12):4135-4139, 1998.
- [44] W.A. RICE. *Propulsion system*. US Patent #2,997,013, 1961.
- [45] S. WAY. Propulsion of submarines by Lorentz forces in the surrounding sea. *ASME*, 64-WA/ ENER-7, 1964.
- [46] O.M. PHILLIPS. The prospects for magnetohydrodynamic ship propulsion. *J. of Ship Res.*, 6(1):43-51, 1962.
- [47] S. WAY and C. DEVLIN. Prospects for the electromagnetic submarine. *AIAA, Third Propulsion joint specialist Cong.*, Washington(DC), 1967.
- [48] E.L. RESLER. Magnetohydrodynamic propulsion for sea vehicles. *7<sup>th</sup> Symposium, Naval Hydrodynamics*, Rome, 1968.
- [49] G.T. HUMMERT. An evaluation of direct current electromagnetic propulsion in seawater. *ONR-CR 168-007-1*, 1979.
- [50] D.L. MITCHELL and D.U. GUBSER. Magnetohydrodynamic ship propulsion with superconducting magnets. *J. of Supercond.*, 1(4):349-364, 1988.
- [51] S. MOTORA, S. TAKEZAWA and H. TAMAMA. Research and development of superconducting electro-magnetic propulsion ships. Schiff & Haffen, *Kommandobrücke*, 7:45-48, 1989.
- [52] Y. SAJI, M. KITANO and A. IWATA. Basic study of superconducting electromagnetic thrust device for propulsion in seawater. *a Cryogenic Engineering Conference*, Plenum Press, 1978.
- [53] "MHD" : la vitesse sans moteur et sans hélice. *Science et Vie*, 883:80-87, 1991.
- [54] S. MOTORA, K. IMAICHI, M. NAKATO and S. TAKEZAWA. An outline of the R&D project

- on superconducting MHD ship propulsion in Japan. *Proceedings MHDS 91*, p.53-68, 1991.
- [55] D.W. SWALLOM, I. SADOVNIK, J.S. GIBBS and D. CHOI. Magnetohydrodynamic submarine propulsion system performance analysis results. *Proceedings MHDS 91*, p.211-219, 1991.
- [56] J.C.S. MENG, C.W. HENOCH and J.D. HRUBES. Seawater electromagnetohydrodynamics: a new frontier. *7<sup>th</sup> Beer-Sheva Seminar*, 1993.
- [57] T.F. LIN and J.B. GILBERT. Studies of helical magnetohydrodynamic seawater flow in fields up to twelve teslas. *J. of Propulsion and Power*, 11(6):1349-1355, 1995.
- [58] J.C.S MENG. *Superconducting electromagnetic thruster*. US Patent #5,333,444, 1994.
- [59] V.A. BASHKATOV. Reactive forces in magnetohydrodynamics and their application for MHD jet propulsive ocean ships. *Proceedings MHDS 91*, 1991.
- [60] V.A. BASHKATOV and L.A. MIKAILOVA. Investigation of electrolyte screw MHD flows and their application in development of ship jet engines for commerce. *7<sup>th</sup> Beer-Sheva Seminar*, 1993.
- [61] L.A. MIKAILOVA, V.A. BASHKATOV and L.M. YAKIMENKO. Experimental investigation of platinum-titanium electrodes for MHD channel running on sea water. *Proceedings MHDS 91*, 1991.
- [62] Y. PENG, C. SHA, K. ZHOU, A. YANG and J. QING. Performance analysis of helical MHD thruster in 14 Tesla. *33<sup>rd</sup> Plasmadynamics and Lasers Conference*, Maui, Hawaii, 2002.
- [63] J.-P. PETIT. Is supersonic flight without shock wave possible? *8<sup>th</sup> International Conference on MHD Electrical Power Generation*, Moscou, 1983.
- [64] D. CONVERT. *Propulsion magnetohydrodynamique en eau de mer*. Thèse UJF Grenoble, 1995.
- [65] P. BOISSONNEAU. *Propulsion MHD en eau de mer : étude des couplages hydrodynamique-électrochimie-électromagnétisme*. Thèse UJF Grenoble, 1997.
- [66] Y. BRUNET. Supraconducteurs, *Techniques de l'Ingénieur*, D 2 700, 1989.
- [67] J.S. WALKER, G. TALMAGE, S.H. BROWN and N.A. SONDERGAARD. Acoustic end effects in magnetohydrodynamic Submerged vehicular propulsors. *J. of Ship Res.*, 36(1):69-76, 1992.
- [68] J.A. SHERCLIFF. *A Textbook of Magnetohydrodynamics*, Pergamon Press, 1965.
- [69] G. COPIN-MONTEGUT. *Chimie de l'eau de mer*, Institut océanographique de Paris, 1996.



- [70] *Background papers and supporting data on the international equation of state of seawater 1980*, Unesco Technical Papers in Marine Science, Vol.38, 1981.
- [71] A. KHARICHA. *Influence du champ magnétique sur l'écoulement généré par un disque tournant dans une cavité fermée : application à la corrosion des aciers par l'eutectique liquide Pb-17Li*. Thèse INP Grenoble, 2003.
- [72] A.A. PELLETT and E.K. KERUT. The Doppler equation. *A Jnl. of CV Ultrasound & Allied Tech.*, 21(2):197-198, 2004.
- [73] J.-P. BRENET and K. TRAORE. *Transfer coefficients in electrochemical kinetics*. Academic Press, 1971.
- [74] R.H. ROUSSELOT. *Répartition du potentiel et du courant dans les électrolytes*. Dunod, 1959.
- [75] S. CANDEL. *Mécanique des fluides*. Dunod Université, 1990.
- [76] R. MOREAU. Ecoulement d'un métal liquide en présence d'un champ magnétique. *Techniques de l'Ingénieur*, D2950, 1992.
- [77] S. MORI, K. SATOH and A. TANIMOTO. Electrolytic mass transfer around inclined cylinders in static magnetic fields. *Electrochimica Acta*, 39(18):2789-2794, 1994.
- [78] H.D. BAEHR and K. STEPHAN. *Heat and mass transfer*. Springer-Verlag, 1998.
- [79] C.A.J. FLETCHER. *Computational techniques for fluid dynamics*. Springer-Verlag, 1991.